



TITLE:

都市道路堆積物中の鉛の発生起源
とその流出挙動に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

新矢, 将尚

CITATION:

新矢, 将尚. 都市道路堆積物中の鉛の発生起源とその流出挙動に関する研究. 京都大学, 2007, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2007-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r11966>

RIGHT:

都市道路堆積物中の鉛の発生起源と
その流出挙動に関する研究

新 矢 将 尚

都市道路堆積物中の鉛の発生起源と
その流出挙動に関する研究

2007 年 1 月

新 矢 将 尚

目次

第1章 緒論	1
1.1 概説	1
1.2 都市道路に起因するノンポイント汚染の現状	3
1.2.1 道路面における雨天時流出水	3
1.2.1.1 汚濁負荷の流出	3
1.2.1.2 多環芳香族炭化水素類 (PAHs)	4
1.2.1.3 重金属	5
1.2.2 路面堆積物	6
1.2.3 水環境への影響	7
1.2.4 汚濁負荷の制御・処理	8
1.3 鉛を取り巻く現状	9
1.3.1 鉛の性質・生産・用途	9
1.3.2 鉛の毒性	12
1.3.3 鉛の環境規制	13
1.4 本研究の目的および構成	15
第1章参考文献	
第2章 都市道路における有害物質の雨天時流出の実態	23
2.1 はじめに	23
2.2 都市高速道路における有害物質の流出	23
2.2.1 調査地点	23
2.2.2 試料および採取方法	24
2.2.3 分析方法	25
2.2.4 結果および考察	28
2.2.4.1 降雨時の流出諸元	28
2.2.4.2 流出水中の有害物質濃度	28
2.2.4.3 汚濁負荷量と半数汚濁負荷流出時間	33
2.2.5 まとめ	36
2.3 都市高速道路排水の変異原性試験	36
2.3.1 調査地点および試料	36

2.3.2	試験方法	37
2.3.3	結果および考察	39
2.3.4	まとめ	40
2.4	まとめ	41
	第2章参考文献	
第3章	都市道路における重金属等の流出挙動とその影響因子	44
3.1	はじめに	44
3.2	都市道路における重金属等の流出挙動と汚濁負荷原単位	44
3.2.1	調査地点および試料	44
3.2.2	分析方法	45
3.2.3	結果および考察	46
3.2.3.1	汚濁物質の把握	46
3.2.3.2	粒径別流出特性	47
3.2.3.3	累積負荷量の算出	50
3.2.3.4	累積負荷流出曲線	52
3.2.4	汚濁負荷原単位の算出	56
3.2.5	まとめ	59
3.3	都市道路における重金属等の流出に関する影響因子	59
3.3.1	影響因子の選出	59
3.3.2	結果および考察	60
3.3.3	まとめ	64
3.4	まとめ	64
	第3章参考文献	
第4章	同位体比分析による都市道路排水における鉛の挙動に関する研究	67
4.1	はじめに	67
4.2	四重極型 ICP-MS を用いた鉛同位体比分析方法の検討	71
4.2.1	概説	71
4.2.2	測定条件の検討	71
4.2.2.1	装置および試薬	71

4.2.2.2	ICP-MS 測定における最適条件の設定	72
4.2.3	鉛濃度の測定への影響の検討	73
4.2.4	マトリックスの影響の検討	75
4.2.4.1	概説	75
4.2.4.2	使用酸濃度の影響	76
4.2.4.3	マトリックスの影響	78
4.2.5	まとめ	83
4.3	道路排水における鉛同位体比の特性	83
4.3.1	調査地点および試料	83
4.3.2	分析方法	84
4.3.3	結果および考察	85
4.3.3.1	都市域（大阪）における道路排水の鉛同位体比	85
4.3.3.2	ファーストフラッシュ試料における都市域と郊外域 の鉛同位体比の比較	88
4.3.4	まとめ	90
4.4	鉛同位体比分析からみた大気浮遊粉じんの都市道路排水に 及ぼす影響	90
4.4.1	調査地点	90
4.4.2	試料および分析方法	91
4.4.3	大気浮遊粉じんの鉛同位体比の分析結果および考察	91
4.4.4	道路排水と各種試料の鉛同位体組成の比較	93
4.4.5	まとめ	95
4.5	まとめ	95
第4章参考文献		
第5章 都市道路堆積物における鉛の発生源の解明に関する研究		100
5.1	はじめに	100
5.2	道路堆積物の鉛同位体比分析	101
5.2.1	試料	101
5.2.2	分析方法	102
5.2.3	結果および考察	103
5.2.4	まとめ	105

5.3	道路構成材の鉛同位体比分析	106
5.3.1	試料	106
5.3.1.1	舗装用アスファルト	106
5.3.1.2	標示用道路塗料	107
5.3.2	分析方法	107
5.3.3	結果および考察	107
5.3.4	まとめ	109
5.4	自動車構成材の鉛同位体比分析	109
5.4.1	試料	109
5.4.1.1	自動車タイヤ	109
5.4.1.2	鉛製ホイールバランスウェイト	111
5.4.2	分析方法	112
5.4.3	結果および考察	112
5.4.4	ホイールバランスウェイトによる鉛負荷の試算	117
5.4.5	まとめ	118
5.5	まとめ	118
	第5章参考文献	
	第6章 結論	122
	謝辞	127
	審査付き論文リスト	

第1章 緒論

1.1 概説

わが国では 1960 年代の高度経済成長に伴い工場排水や家庭排水からの汚濁負荷が増大し、その放流先である公共用水域の水質汚濁が顕著になった。大阪市内河川においては、いずれの河川においても 1960～1970 年に水質汚濁がピークに達し、道頓堀川の BOD は 35.8mg L^{-1} と比較的清澄な大川（淀川）の 8 倍であった¹⁾。

このような状態を改善するために昭和 42(1967)年に公害対策基本法が制定され、さらに昭和 45(1970)年には水質汚濁防止法の制定や水質汚濁の防止に係る環境基準の設定がなされた。水質環境基準の項目には、人の健康の保護に関わるいわゆる有害物質のもの（健康項目）と、有害ではないが、その物質により生活環境の悪化を招くもの（生活項目）がある。この基準を達成させるために、下水道整備、排水基準の設定および立地規制等が行われることになっている。同年には下水道法も改正され、下水道の目的の一つに公共用水域の水質保全が加えられた。この項目に対応するように、在来の合流式下水道から分流式下水道への転換が行われるようになった。2004 年度末での下水道処理人口普及率は 68.1%、汚水処理人口普及率は 79.4%と着実に整備されつつある²⁾。大都市では従来合流式下水道が整備されているが、越流水対策がなされるようになり、大阪市では下水管渠内負荷堆積量の削減、雨天時下水の貯留、雨天時下水の簡易処理といった合流式下水道の改善対策を行った結果、年間総放流汚濁負荷量は分流式下水道並みに低減されている³⁾。

これらの施策は BOD 負荷の削減には有効であったが、一部の有機物、窒素、リン等については、期待されたほどの効果は現れず、特に湖沼・内湾などの閉鎖性水域での汚濁負荷量は横ばいで推移している。これは、事業系や生活系などの汚濁物質の発生源を特定できる特定汚染源（ポイントソース）からの汚濁負荷に替わり、地表面に堆積または散布された汚濁物質が、降雨時に直接あるいは雨水分流管を経て流出するという非特定汚染源（ノンポイントソース）か

らの負荷が相対的に増加したためといわれている⁴⁾。また、あらゆる発生源から下水道へ流入する重金属は、粒子分を除くと現状の活性汚泥法ではほとんど処理できずにそのまま放流されていることも問題である。

都市域における主なノンポイントソースとしては、路面、屋根、公園、空き地等が挙げられる。土地利用が高度に効率化された大都市では、全市域面積に占める道路の割合が大きく、人口が約100万人以上の14都市の中では、道路面積率はTable 1-1に示すように大阪市が18.1%（舗装道路面積率は17.7%）⁵⁾と最も高い（平成17年4月1日現在）。道路面には、大気粉じん、自動車の排気ガスやオイル、タイヤ等自動車材料の摩耗物質、アスファルトや道路塗料など路面構成材料など、汚濁の要因となる物質の堆積量が他の不浸透域に比べてきわめて多い上、それらの堆積物の中には多環芳香族炭化水素類（PAHs）や重金属類などの有害化学物質が多く含むと言われており、受水域である公共用水域の水質に重大な影響を及ぼすことが予想される。

Table 1-1 Comparison of road area of big cities in Japan

City	City area [km ²]	Road area [km ²]	Paved road area [km ²]	Part of road area [%]	Part of paved road area [%]
Sapporo	1121.12	61.76	61.55	5.5	5.5
Sendai	788.09	27.16	26.28	3.4	3.3
Saitama	168.33	22.49	18.86	13.4	11.2
Chiba	272.08	21.96	20.83	8.1	7.7
Tokyo (23 wards)	621.49	98.23	95.73	15.8	15.4
Kawasaki	144.35	16.25	15.61	11.3	10.8
Yokohama	435.47	54.83	54.44	12.6	12.5
Nagoya	326.45	54.64	54.18	16.7	16.6
Kyoto	610.22	22.48	21.87	3.7	3.6
Osaka	221.96	40.14	39.28	18.1	17.7
Kobe	551.4	34.09	31.59	6.2	5.7
Hiroshima	742.14	28.37	27.78	3.8	3.7
Kitakyushu	486.81	31.59	30.89	6.5	6.3
Fukuoka	340.6	28.82	28.35	8.5	8.3

ところが、今までノンポイント汚染源に対しての対策や規制は行われてこなかった。したがって、公共用水域の水質改善のためには、ノンポイント汚染源における削減対策が重要となってきた。しかし、ノンポイント汚染源からの汚濁負荷は発生源が特定できないため、一般的に汚濁負荷の抑制が困難であり、その流出が主に降雨時に伴って生じるため、調査の困難さ、現象の複雑さ等から流出現象の把握も当然困難になる。したがって、汚濁負荷の定量化も非常に困難という特徴をもっている。そのため、都市域の水質汚濁に対処するためには、従来とは異なる汚染源管理、汚濁負荷低減対策が求められており、適切な対策を実施するためには、まず汚濁物質の流出特性や存在形態の把握が必要であると考えられる。

1.2 都市道路に起因するノンポイント汚染の現状

都市域におけるノンポイントソースの中でも、都市幹線道路は汚濁のポテンシャルが高いものの一つである。1960年代以降、モータリゼーションの進展に伴う自動車交通需要の高まりから、各地で高速道路をはじめとする都市幹線道路の新設や延長が行われてきた。それと同時に、自動車の増加により環境への影響も顕在化してきた。排気ガスによる大気汚染や騒音などによる公害だけでなく、タイヤの摩耗や道路粉じん、荷崩れなどによる路面堆積物の降雨時流出水が未処理のまま、あるいは合流式管渠を経て公共用水域に流出するため、水域の生態系や、またその周辺水域に住む人々への影響が懸念されている。

本節では、都市域、特に道路に起因するノンポイント汚染に関する既往の研究について概説する。

1.2.1 道路面における雨天時流出水

1.2.1.1 汚濁負荷の流出

わが国ではノンポイント汚染に関する検討会が環境庁に設置されたのは昭和53（1978）年であり、山地、農耕地、市街地および下水道普及流域において、負荷量調査、原単位の算出、流出モデルの検討等がなされている⁶⁾。道路排水

の水質調査および汚濁負荷調査の事例は多く、BOD、COD、窒素、リンから重金属等の有害物質まで幅広く分析されている⁷⁻⁹⁾。道路からの汚濁負荷は土地利用状況によって異なり、Sartor ら¹⁰⁾ は米国において工業地域、住宅地域、商業地域において調査を行い、この順で汚濁負荷が多いと報告しており、わが国では和田¹¹⁾ も同様の報告をしている。また、Wu ら¹²⁾ は都市と郊外で比較し、都市道路の特性について報告している。

雨天時流出負荷量は一般に流出初期に多く、懸濁物質も含めて一気に掃流され、「ファーストフラッシュ」と呼ばれている。ファーストフラッシュの制御により汚濁負荷の多くは低減するため、これを対象とした調査研究は多い¹³⁻¹⁵⁾。Sansalone ら¹⁶⁾ は粒子のみに着目し、最初に流出するのは $2\sim 8\mu\text{m}$ であり、最も寄与するのは $425\sim 800\mu\text{m}$ の流度分布であったと報告している。脇岡ら¹⁷⁾ はSSを $1.2\sim 45\mu\text{m}$ (微粒子) と $45\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ (粗粒子) に分画し、負荷量は微粒子が大半を占め、粗粒子は一定以上の降雨強度が観測された場合にしか流出が起これないと報告している。一方、Krebs ら¹⁸⁾ は溶解性物質のファーストフラッシュを検証しており、ノンポイント流出モデルのシミュレーションでは溶解性物質には適合するが、懸濁物質には適合せず¹⁹⁾、ノンポイント汚濁負荷流出に関する要因は多様であることを物語っている。ノンポイント流出モデルには実測に基づくパラメータが不可欠であり²⁰⁾、ノンポイント汚染の制御を考えていくためには、関連する要因によって面源負荷量供給速度、さらには降雨濃度を説明できるように体系的な実態調査を進めていく必要がある²¹⁾。

1.2.1.2 多環芳香族炭化水素類 (PAHs)

道路排水は自動車排ガスの影響を受け、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) に汚染されている^{22,23)}。PAHsの中でも Benzo[a]pyrene (BaP) は発がん性物質であり²⁴⁾、その放出により健康影響が懸念され、主に大気環境分野で研究対象となっている。ガソリン車とディーゼル車で PAHs の排出量と組成が異なり、ディーゼル車はガソリン車の 1.5 倍放出していること²⁵⁾、ディーゼル車では燃費の悪い平均車速の遅い領域で PAHs の排出が多く、車速の増加とともに減少すること²⁶⁾、ディーゼル車からはガソリン車に比べて大きな ($0.12\sim 2\mu\text{m}$) 粒子にも存在すること²⁷⁾ などが報告されている。

都市における PAHs 堆積負荷は、交通量の多い路上堆積物では自動車排ガス由来、住宅地の路上堆積物では燃焼系の大気降下物由来であると報告されており²⁸⁾、都市河川への雨天時流出解析の結果、山根らもこれを支持している²⁹⁾。また、PAHs の雨天時流出はほとんどが懸濁態であると報告されており、浅田ら³⁰⁾ は BaP の挙動解析の結果、道路排水では降雨開始直後で濃度が最大ではあるが、BaP 負荷を合流式下水道に供給し続けていると報告している。

PAHs はその組成比により自動車排ガス、石炭燃焼、石油燃焼、焼却等の発生源を特定できるとされているが、Harrison ら³¹⁾ は PAHs のみよりも無機汚染物質の分析データを組み合わせる方がより強力な発生源トレーサになるとし、英国バーミンガムでは BaP の 88%が道路交通に起因したと報告している。また、Lee ら³²⁾ は PAHs/Pb 比により PAHs 発生源を特定できると報告している。

1.2.1.3 重金属

道路からの重金属負荷は PAHs に比べて古くから検討されている^{10,33)}。Sansalone と Buchberger らは都市道路に関する重金属について、主に懸濁物質との関係を調べている³⁴⁾。一連の研究によれば、都市における雨天時路面流出水中の金属の存在形態は pH や滞留時間、固形物濃度に左右されるものの、Zn, Cu, Cd は溶存態で、Al, Fe は懸濁態で流出しており、Pb はその中間であった^{35,36)}、また、路面堆積粒子は降雨による輸送で分配され、重金属の量も粒径とともに変化し³⁷⁾、道路交通に起因してタイヤや舗装面が摩耗することにより発生する粒子では、Zn, Cu, Cd, Pb は主に中～粗粒子に存在するが³⁸⁾、Zn, Cu, Cd は pH や滞留時間に依存して降雨にともなう舗装面表流水中に溶出される³⁹⁾と報告している。Furumai ら⁴⁰⁾ も懸濁物質に着目し、スイスの高速道路排水で懸濁物質と重金属濃度の動的変化について粒径分布を考慮して1ヶ月間調べており、汚染金属では Zn, Pb, Cu が最も明確に粒子に結合していたと報告している。一方、Lin ら⁴¹⁾ は交通量の多い道路脇で $10\mu\text{m}$ 以下の大気中微粒子について調べ、 $0.010\sim 0.056\mu\text{m}$ のナノ粒子には他のサイズの粒子より交通に関係する金属 (Pb, Cd, Cu, Zn, Ba, Ni) を多く含んでいたと報告しており、重金属は様々な形態で存在していると考えられる。

一般に、健康被害の大きな重金属はカドミウム、鉛、水銀、六価クロムであ

るが、これらの中で、道路排水中に最も多く含むと報告されているのは鉛である。自動車のアンチロック剤としてガソリン中に添加されたアルキル鉛化合物がかつて使用されていたが、現在は世界中で削減あるいは全廃されており、環境中鉛濃度の低減が報告されている⁴²⁻⁴⁴⁾。しかし、鉛は今なお道路排水中に高濃度で検出されており、道路交通は依然として鉛の汚染源と考えられている⁴³⁾。

1.2.2 路面堆積物

路面堆積物は雨天時に全量が流出するわけではないが、ノンポイント汚染源として重要であり、その負荷や挙動について種々の研究がなされている。

平岡⁴⁵⁾は電子顕微鏡観察とX線マイクロアナライザー、蛍光X線およびICP-MSを用いて都市道路堆積物を複合的に解析している。また、浅見⁴⁶⁾は国内の大小13都市における道路脇粉じんの重金属含有量を比較し、鉛、亜鉛、鉄の含有量は平均値、最大値とも大阪市が最大であったと報告している。杉谷ら⁴⁷⁾は名古屋市内で道路脇粉じんを採取し、その細粒画分(63 μ m以下)の主成分組成および微量成分(重金属類)組成を測定した結果、道路脇粉塵の細粒画分は、自然起源粒子のみからは説明できない化学組成を有することが明らかとなり、微量成分の多くは自動車に関連して生じる粉塵粒子の寄与で説明可能であると報告している。白石ら⁴⁸⁾は道路粉じんのみならず街路土壌および街路樹葉の重金属蓄積を調べており、街路樹選定に金属補足能の視点を加味することは道路周辺環境の改善に有効であると報告している。

路面堆積物の雨天時流出に関連して、岩佐ら⁴⁹⁾は雨水ます中の堆積泥に含まれる重金属の濃度分布を調べており、Pb, Zn, Crについては大通りがそれ以外の通りの1.8~2.3倍を示し、自動車交通由来の汚染が認められた。堆積物は多ければ多いほど汚染が問題視されるところであるが、村上ら⁵⁰⁾は雨水ます堆積泥の厚さに着目し、雨水浸透枳への堆積物が厚く(8cm以上)なることで、浸透能の低下にともない重金属類の捕捉率が上昇し、重金属類による地下水汚染を食い止める効果があることを明らかにしている。

路面堆積物に関しては、PAHsは大気環境分野と、重金属は土壌環境分野との関連で汚染物質の含有量から微粒子に対して注目されている傾向があると考えられるが、水環境分野ではその流出特性や吸着・溶出機構の解明が必要であ

ると考える。

1.2.3 水環境への影響

Maltby ら⁵¹⁾ は道路排水が流入する小河川で金属濃度や堆積物中の PAHs 濃度、あるいは無脊椎動物、菌類、藻類の多様性などに及ぼす影響を検討し、PAHs と無脊椎動物の多様性との関係などから影響を及ぼす因子について考察している。これに関連して、影響が強く現れたヨコエビによる毒性試験や生体内蓄積試験を行い有害物質の同定を試みた。道路排水が流入する河川の堆積物を採取し、堆積物そのもの、堆積物からの抽出物、あるいはその分別抽出物による毒性試験などの結果から、PAHs が主な有害物質であると報告している⁵²⁾。さらにその毒性は Pyrene, Fluoranthene, Phenanthrene の3種に起因し、その寄与は Pyrene が 45%, Fluoranthene が 16%, Phenanthrene が 3.5%であった⁵³⁾。山口ら⁵⁴⁾ は道路近傍における浮遊粒子状物質について Ames 法により、竺ら⁵⁵⁾ は道路堆積粉じんや道路排水について Rec-assay 法により、それぞれ変異原試験を行った結果はいずれも陽性であり、自動車が排出した PAHs の影響であると報告している。また、小野ら⁵⁶⁾ は道路排水および道路堆積塵埃に対し遺伝毒性試験および藻類と甲殻類を用いた生体毒性試験を行い、ニトロアレーン類等の自動車由来の毒性物質の存在を実証した。さらに、Lee⁵⁷⁾ は道路堆積物における PAHs の特性およびその AhR (アリル炭化水素受容体) 活性寄与率を評価しており、PAHs のうち酵母アッセイに対する主な AhR リガンドは Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, および Benzo[a]pyrene であり道路堆積物に含まれるこれらの AhR リガンドの全 AhR 活性寄与率は 10%以下しかなく、道路堆積物に含まれる AhR リガンドは、PAHs 以外にも多数存在していると報告している。このように、道路環境では PAHs が注目されているものの、それ以外の物質の影響も大きいと考えられる。

重金属については個々の化合物の毒性が既に知られているため、道路排水や道路堆積物そのものの重金属に起因する毒性を調査した例はほとんど見当たらない。山田ら⁵⁸⁾ は bioavailability の概念に基づき、in vitro 試験を検討し、胃、及び小腸における道路塵あい中の有害重金属の溶出濃度を検討した。その結果、胃条件において溶出した道路塵あい中の有害重金属は、小腸条件に至るとその

溶出濃度が減少することが示された。また、Pitt ら⁵⁹⁾ は殺虫剤、重金属、フタル酸エステル等の有害物質の分析および Microtox 毒性試験を行うことで、都市雨水の毒性と水処理プロセスによるその無毒化（処理性）について実験的に検討したところ、41%の試料に毒性が検出されたと報告している。

1.2.4 汚濁負荷の制御・処理

道路排水の汚濁負荷・有害物質含有量は大きいため、その流出を軽減させる試みがなされている。諸外国では道路近傍に湿地を造成し、それに浸透させている例が多い⁶⁰⁻⁶²⁾。Munger ら⁶³⁾ は湿地による重金属の除去を試験したが、沈殿物生成と活性金属の吸収のため、大型植物のある湿地の建設を支持している。また、Barbosa ら⁶⁴⁾ はポルトガルにおいて高速道路流出水中の重金属とそれが流入する浸透池における重金属の除去について検討し、重金属は浸透池の土壌により吸着除去されるが、土壌 pH が Zn, Cu, Pb 等の吸着・脱着特性に影響し、pH の低下は脱着速度を増加させると報告している。

造成湿地による負荷低減効果は認められるものの、わが国では特に都市域で高度な土地利用が進んでいるため、とても湿地を造成する余地はない。都市域では洪水防止のため地下に雨水貯留施設が造られることが多いが、それを用いたノンポイント汚染源負荷の流出制御方法が検討されている。和田ら⁶⁵⁾ は貯留施設の貯留容量をファーストフラッシュ用の一次貯留分とピーク流出用の二次貯留分に分ける二段階貯留方式を用い、それぞれの貯留容量、貯留開始流量を適切に設定すれば、ノンポイント汚染源負荷の流出量削減に効果があり、また二段階貯留方式は大規模雨水貯留施設を用いた合流式下水道改善としても有効であったと報告している。

小さな装置で道路排水処理を行うには、ろ過・吸着処理が有効である。道路排水の重金属の除去にはゼオライトが有効であり、Zn, Cu, Pb, Cd の 91% 以上が除去できるとの報告⁶⁶⁾ がある。また、道路排水の特に汚染強度が高い降雨初期の流出水の処理を目的として、多孔質ポリプロピレン（PPL）粒子を用いてろ過・吸着する装置が開発されているが、5mm/hr では 70% 以上、10mm/hr では 50% 以上の SS を除去し、COD 除去率は SS の 90% であった⁶⁷⁾。この装置は現在実用化されている。

1.3 鉛を取り巻く現状

都市道路に起因するノンポイント汚染では、重金属汚染が重大な問題の一つであることは前節で述べた。中でも亜鉛や鉛の汚染が深刻であり、これらは自動車交通の影響が大きいと考えられるが、自動車タイヤという主要な発生源が考えられる亜鉛に対し、鉛についてはかつてはガソリン添加剤が主要な発生源と考えられたが、現在も継続して発生している鉛汚染源についてはよく分かっていない。そこで本研究では鉛を対象としており、本節では鉛の性質や用途、毒性、規制等について概説する。

1.3.1 鉛の性質・生産・用途⁶⁸⁻⁷¹⁾

鉛は銅、金、銀などとともに人類が古くから知っていた金属である。鉛は融点が低く、軟らかく加工しやすいこと、さらに水に溶けずに腐食し難いことから、古くから種々の用途に使用されてきた。エジプトでは紀元前 3400 年頃の遺跡から鉛製の小彫像が出土されており、殷王朝の遺跡からも鉛製あるいは人為的に鉛が加えられた食器、酒器、武器が出土されている。古代ローマ帝国では紀元前後より水道に鉛管が使用されていた。鉛の主要な物理量を Table 1-2 に示す。

Table 1-2 Physical values of lead

Atomic weight	207.2
Content in the Earth crust [ppm]	14
Electron configuration	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Ionized potential [kJ mol ⁻¹]	715.5
Density [kg m ⁻³] (20°C)	11337
Melting point [°C]	327.5
Boiling point [°C]	1740
Specific heat [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	26.5
Thermal conductivity [W m ⁻¹ K ⁻¹] (0°C)	35.4
Electrical resistivity [Ω m] (20°C)	20.648
Oxidation number	+2, +4

鉛の地殻中の存在量は 14ppm と重元素の中では比較的多い。これは鉛には安定同位体が4核種 (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) あり, ^{206}Pb と ^{207}Pb はウランの, ^{208}Pb はトリウム放射性壊変の最終生成物として時間とともに増加しているからである。鉛は主に方鉛鉱 (PbS) から産生され, ほかに白鉛鉱 (PbCO_3), 硫酸鉛鉱 (PbSO_4), 紅鉛鉱 (PbCrO_4) などがある。鉛鉱は世界中に広く分布しており, オーストラリア, 中国, アメリカ合衆国, ペルー, カナダなどが主要な産出国である。

Table 1-3 に近年の鉛地金の供給量を示す。環境対策による鉛削減の進展はあるが, 用途の最も多い蓄電池の代替品が当面出現しそうにないので, 一定量の生産は確保されており, その供給規模は約 25 万 t で輸入は約 1 万 t である。原料ではリサイクルの進展によりスクラップ出が増加している。

鉛の製造業者としては, 主に鉛精鉱から生産する製錬 (一次) 業者と再生 (二次) 業者がある。一次製錬業者は従来, 鉛精鉱から乾式法で粗鉛を製造し, 電解法により高純度電気鉛を製造してきた。最近蓄電池のリサイクルが義務づけられたため, 廃蓄電池を原料に電気鉛を製造する割合が増加している。再生鉛は各種鉛屑や廃蓄電池から反射炉, 小型溶解炉, 電気炉等の簡易製錬設備により生産される。

Table 1-3 Supply of lead bullion [t]

Year	2000	2001	2002	2003	2004
Stock	23,413	18,312	37,677	23,983	12,943
Production					
Domestic mining	8,672	5,671	5,578	4,642	5,596
Foreign mining	120,797	121,687	102,166	100,818	88,676
Scrap recycling	87,547	85,719	77,594	95,279	97,308
Others	22,368	22,965	27,800	25,687	29,732
Imported	24,455	37,153	10,687	9,290	10,375
Total	287,252	291,507	261,502	259,699	244,630

鉛は軟らかい白色の金属だが、表面は空気中で速やかに酸化され、灰白色のいわゆる鉛色になる。この表面の酸化被膜は内部を腐食させない特性がある。鉛の酸化物には+2 価 (PbO) と+4 価 (PbO_2) があり、さらに+2 価と+4 価の混合である鉛丹 (Pb_3O_4) がある。鉛化合物には+2 価と+4 価のものがあるが、+2 価の化合物の方が安定である。

用途別では Table 1-4 に示すように自動車用鉛蓄電池に最も多く (約 80%) 使用されている。次いで顔料等の無機薬品、鉛管板やハンダ等の鉛製品 (または合金) である。鉛は密度が高く、X線や γ 線の吸収能が大きいため、医療や原子力関係で放射線遮蔽材料として用いられている。鉛を含むガラスは放射線防止版のほか、屈折率が大きく軟質で加工性が高いことから、光学ガラスや装飾用のクリスタルガラスとしても用いられる。顔料としては白色のリサージ (PbO) や鉛白 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)、赤色の鉛丹 (Pb_3O_4)、黄色のクロム酸鉛などが使用されている。リサージは顔料よりもブラウン管等管球ガラス製品用として用いられる。鉛の用途にはかつて自動車のアンチノック剤としての割合が大きく、四メチル鉛、四エチル鉛がガソリンのオクタン価を高めるために添加されていた。これに起因した大気中の鉛汚染による健康被害が深刻な問題となり、世界的に使用禁止の方向に向かっている。なお、わが国では 1986 年に

Table 1-4 Lead consumption by use [t]

Year	2000	2001	2002	2003	2004
Battery	229,435	223,227	209,379	205,139	168,004
Chemicals	38,302	29,325	20,146	23,568	25,875
Pipe, plate, solder	15,280	13,225	19,994	13,310	13,058
Others	24,065	22,461	9,529	22,032	11,610
Total	307,082	288,238	259,048	264,049	218,547

世界に先駆けてガソリンへの添加が全廃された。また、鉛は酸化被膜をつくり耐食性が高いことから、水道では無害と考えられ古くから水道管に使用されていた。しかし、分析機器の進歩により微量の溶出鉛が測定できるようになり、水道管には好ましくない材料ということになった。現在ではステンレススチールや塩化ビニールなど合成樹脂に置き換えられている。

1.3.2 鉛の毒性⁷⁰⁻⁷⁵⁾

鉛中毒は既に古代ギリシア Hippocrates の時代から知られており、鉛水道管が用いられていた古代ローマ帝国では、著名な建築家 Vitruvius がその著書「建築書」の中で「水は鉛によって有害になる」と述べ、注意を促していた。

他の有害金属と異なり、鉛中毒は鉱工業よりむしろ日常生活の中で発生していた。ローマ帝国時代の貴族たちは鉛の容器でワインを飲んでいたが、ワインに含まれる酸により酢酸鉛を形成して容器から溶出した。酢酸鉛には甘味があり、ワインの味をマイルドにしたが、多くの人が鉛の慢性中毒に罹った。中世には悪質業者は安ワインやウイスキーに酢酸鉛を忍ばせていたという。鉛中毒が大きな問題となったのは、諸外国でガムの代わりに鉛を含む白いペンキを口にした子供に脳疾患が認められたことによる。わが国でも、おしろいに含まれた鉛 (PbCO_3) による中毒が問題とされ、1935 年に鉛を含むおしろいは販売禁止となった。1994 年にハンガリーで発生した鉛中毒の原因は、赤パプリカの着色に使った鉛丹であった。

鉛およびその化合物の曝露経路は吸入または経口摂取であり、アルキル鉛化合物を除いて経皮摂取は稀である。吸入曝露量は粒子径によっては速やかに許容量に達する場合があるので、鉛作業環境では注意を要する。

経口摂取された鉛の吸収率は約 10%と考えられ、その大部分はリン酸鉛 ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) や炭酸鉛 ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) の形で糞便中へ排泄される。また、わずかではあるが毛髪にも排泄される。しかし、一部の鉛は血液に入り、骨や軟組織に沈着する。血液に入った鉛により δ -アミノレブリン酸 (δ -ALA) とこれに続くポルフィリンが過剰生成され、さらにその活性中心へ鉄導入が阻害されることにより、ポルフィリンおよびその前駆体の過剰排泄やヘモグロビンの生成阻害を引き起こす。

短期曝露による急性中毒で疝痛、溶血性貧血、神経痛などを引き起こすが、その影響は小さい。これに対し、長期または反復曝露の影響は大きく、慢性中毒で貧血、腎臓障害、胃痙攣、脳障害（痙攣など）、末梢神経障害などを引き起こす。さらに、鉛には変異原性および遺伝毒性が認められており、精子の減少、流産、奇形児出産を引き起こす。

鉛の発がん性リスクは IARC で 2B、USEPA で B2、日本産業衛生学会で 2B にランクされており、証拠は不十分だが動物実験の結果から発がんの可能性があると考えられている⁷⁶⁾。さらに、酢酸鉛など水溶性の鉛化合物は、急性、慢性とも水生生物に非常に強い毒性を示す。また、アルキル鉛化合物は生体内に容易に吸収されるため、非常に強い毒性を示す⁷⁷⁾。

1.3.3 鉛の環境規制

鉛はその重大な毒性から健康影響が懸念され、国内外を問わず、各種基準の設定および改定のたびに規制が強化されている。

わが国では環境基本法第 16 条の規定に基づき大気汚染、水質汚濁、土壤汚染および騒音に係る環境基準が定められている。鉛に関しては、水質汚濁に係る環境基準では人の健康の保護に関する環境基準項目に該当し、その基準値は 0.01mg L^{-1} 以下と定められている。また、地下水の水質汚濁に係る環境基準においても、人の健康を保護する観点から、鉛の基準値は 0.01mg L^{-1} 以下と定められている。土壤の汚染に係る環境基準においては、塩酸を用いて pH を 5.8 ～ 6.3 に調製した水で土壤を抽出した液について 0.01mg L^{-1} 以下と定められている。また、土壤汚染対策法では、土壤に含まれることに起因して人の健康に係る被害を生ずるおそれがある特定有害物質の一つに鉛が指定されており、直接摂取によるリスクから算定された土壤含有量基準で 150mg kg^{-1} 以下、地下水等の摂取によるリスクから算定された土壤溶出量基準で 0.01mg L^{-1} 以下（土壤環境基準と同じ検液において）と定められている。

鉛の環境への排出規制については、水質汚濁防止法では排水基準が 0.1mg L^{-1} と定められており、大気汚染防止法では、ばい煙を排出する施設に対する排出基準は、施設の種類に応じて $10\sim 30\text{mg m}^{-3}\text{N}$ と定められている。

また、水道法においては鉛の水道水質基準は 0.01mg L^{-1} 以下と定められてい

るほか、労働安全衛生法においては、鉛の作業環境評価基準の管理濃度が 0.05mg m^{-3} と定められおり、さらに鉛中毒予防規則では鉛健康診断個人票の作成、健康診断報告書を所轄の労働基準署長への提出が義務づけられている⁷⁸⁾。

海外、特に欧米では小児への健康被害（鉛脳症など）が相次いだことから、鉛は特に厳しく規制されている重金属の一つである。飲料水における鉛の基準値等は、WHO 飲料水水質ガイドライン値が 0.01mg L^{-1} 、USEPA 第1種飲料水基準が 0.015mg L^{-1} 、EU（ヨーロッパ連合）飲料水指令が 0.01mg L^{-1} である⁷⁹⁾。また、環境水について、USEPA 水質クライテリア⁸⁰⁾ では淡水生物基準最大許容濃度（CMC）が $65\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 、同連続許容濃度（CCC）が $2.5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ であり、海水生物基準で CMC が $210\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 、CCC が $8.1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ である。EU では2006年7月に、農薬や重金属など幅広い有害物質を対象とした水政策分野における環境基準に関する指令が提案された⁸¹⁾。指令案では、人の健康および水中の動植物に特にリスクをもたらす41種の殺虫剤、重金属その他の化学物質（既存の法令の規制対象物質が8種、対策の必要な優先物質が33種）について、表流水における濃度の上限値が設定され、これは2015年までに達成しなければならないものとされている。ここで、鉛及びその化合物は優先物質に入っている。

さらに、EU では人の健康や環境へ及ぼす危険性を最小にすることを目的に、上市する電気・電子機器に対し、生産から廃棄にいたる全ての段階で有害化学物質の使用を制限する RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) 指令が発効された。対象物質は鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBB (Polybrominated biphenyl)、PBDE (Polybrominated diphenylether) の6種類であり、EU ではこれらを含む電気電子機器の取引は2006年7月以降厳しく規制される。これらの物質は機器の機能・性能の向上に有効であったが、EU ではそれ以上に生体・環境へのリスクを懸念し、電気電子機器に含まれる有害物質の使用制限により、廃電気電子機器の不適切な処分や経時変化による環境汚染を防止するために規制するに至った⁸²⁾。

このように、鉛に対する規制は厳しくなる傾向にあり、わが国でも鉛及びその化合物は PRTR 法（特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律）の対象となっている。その平成16年度の年間排出量は523t であり、その内訳は対象業者のすそ切り以下402t、塗料120t、低含有率

物質（石炭火力発電所からの排出）1t である⁸³⁾。すそ切り以下事業者とは、常用雇用者数が21人未満あるいは対象化学物質の年間取扱量が1t未満の小規模事業者のことであり、鉛及びその化合物では77%がそれに該当する。また、石炭火力発電以外の石油製品等に含まれる重金属の排出や、自動車タイヤ・電線等の摩耗による排出は推計対象になっていない。このように、鉛の環境への排出に関する情報はきわめて限定されているのが現状である。

1.4 本研究の目的および構成

本研究の目的は、都市道路堆積物に含まれる鉛の発生起源と、その流出挙動を解明することである。本論文は6章から構成される。

第2章では、都市道路における雨天時流出水を実際に分析し、含有する有害物質の量と流出挙動を把握することを目的とした。特に重金属と多環芳香族炭化水素類に着目し、Ames試験による変異原性の同定も試みた。

第3章では、第2章で明らかにされた重金属等の有害物質の粒径ごとの詳細な流出挙動を把握するとともに、汚濁負荷原単位を算出した。また、流出に及ぼす影響因子の寄与の把握を試みた。

第4章では、道路排水中に含有する有害重金属の中で鉛に着目し、その発生起源を探ることを目的として、鉛同位体比分析の適用を検討した。まず、汎用の四重極型ICP-MSを用いて鉛同位体比分析の最適条件およびマトリックスの影響を検討し、道路排水へ適用した。さらに、大気浮遊粉じんの都市道路排水に及ぼす影響についても検討した。

第5章では、都市道路に堆積する鉛の発生源を同定することを目的として、自動車走行にともない摩耗・剥離すると考えられる路面構成物や自動車材料の重金属分析および鉛同位体比分析を行い、道路堆積物や道路排水の分析結果と比較検討した。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめて結論とした。

第1章参考文献

- 1) 新矢将尚, 鶴保謙四郎, 北野雅昭, 萩原拓幸, 後藤薫 (2001) 20 世紀後半の大阪市内河川水質汚濁の変遷. 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報, 63, 20-29.
- 2) 下水道行政研究会 編 (2005) 日本の下水道 (平成 17 年), p28, (社)日本下水道協会.
- 3) 塩見武則 (2000) 大阪市における合流式下水道改善対策. 月刊下水道, 23(11), 12-14.
- 4) Novotny, V. (2003) Water quality, 2nd ed., Prevention, identification and management of diffuse pollution, John Wiley & Sons Inc.
- 5) 大都市統計協議会 (2006) 大都市比較統計年表 (平成 16 年), 横浜市統計ポータルサイト, <http://www.city.yokohama.jp/me/stat/daitoshi/h16/index.html>.
- 6) 環境庁水質保全局 (1987) 非特定汚染源による汚染防止対策調査検討会報告書.
- 7) Barrett, M. E., Irish Jr., L. B., Malina Jr., J. F., Charbeneau, R. J. (1998) Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *J. Environ. Eng.*, 124, 131-137.
- 8) 徳永法夫, 西村昴, 日野泰雄、尾松豪紀 (1998) 道路排水と道路構造物の汚れに関する研究. 資源環境対策, 34, 1263-1268.
- 9) Lee, J. H., Bang, K. W. (2000) Characterization of urban stormwater runoff. *Wat. Res.*, 34, 1773-1780.
- 10) Sartor, J. D., Boyd, G. B., Agardy, F. J. (1974) Water pollution aspects of street surface contaminants. *J. WPCF*, 46, 458-467.
- 11) 和田安彦 (1981) 路面堆積負荷と流出に関する研究 (1). 用水と廃水, 23, 650-656.
- 12) Wu, J. S., Allan, C. J., Saunders, W. L., Evett, J. B. (1998) Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. *J. Environ. Eng.*, 124, 584-592.
- 13) Gupta, K., Saul, A. J. (1996) Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Wat. Res.*, 30(5), 1244-1252.

- 14) Deletic, A. (1998) The first flush load of urban surface runoff. *Wat. Res.*, 32, 2462-2470.
- 15) Lee, B. C., Matsui, S., Shimizu, Y. and Matsuda, T (2005) Characterizations of the first flush in storm water runoff from an urban roadway. *Environ. Technol.*, 26, 773-782.
- 16) Sansalone, J. J., Koran, J. M., Smithso, J. A., Buchberger, S. G. (1998) Physical characteristics of urban roadway solids transported during rain events. *J. Environ. Eng.*, 124, 427-440.
- 17) 肱岡靖明, 古米弘明 (2003) 自動採水・測定装置を用いた分流式下水道排水区における長期連続雨天時都市ノンポイント負荷流出調査. 水環境学会誌, 26, 237-242.
- 18) Krebs, P., Holzer, P., Huisman, J. L., Rauch, W. (1999) First flush of dissolved compounds. *Wat. Sci. Technol.*, 39(9), 55-62.
- 19) Robien, A., Striebel, T. Herrmann, R. (1997) Modeling of dissolved and particle-bound pollutants in urban street runoff, *Wat. Sci. Tech.*, 36(8/9), 77-82.
- 20) 酒井彰, 田中和博, 住山真 (1997) ノンポイントソース流出水の水質特性及び汚濁負荷流出モデル解析. 下水道協会誌論文集, 34(413), 12-25.
- 21) 田中和博 (1997) 都市水環境の保全・再生と下水道の役割に関する調査 都市域におけるノンポイントソースに起因する雨天時流出汚濁負荷の調査 建設省都市局. 都市水環境の保全・再生と下水道の役割に関する調査 平成8年度, 97-102.
- 22) Gjessing, E., Lygren, E., Berglind, L., Gulbrandsen, T., Skanne, R. (1984) Effect of highway runoff on lake water quality. *Sci. Total Environ.*, 33, 245-257.
- 23) Hoffman, E. J., Mills, G. L., Latimer, J. S., Quinn, J. G. (1984) Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 580-587.
- 24) 石西伸, 児玉泰 訳 (1981) 環境汚染物質の生体への影響 14 粒子状多環式有機物質, 東京化学同人.
- 25) Nielsen, T. (1996) Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.*, 30, 3481-3490.

- 26) 泉川碩雄, 吉岡秀俊, 秋山薫, 福岡三郎, 横田久司, 飯田靖雄, 舟島正直, 竹永裕二, 梅原秀夫 (1995) ディーゼル車からの多環芳香族炭化水素類の排出量調査. 東京都環境科学研究所年報, 1995, 27-34.
- 27) Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Hering, S. V. (1998) On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 450-455.
- 28) Takada, H., Onda, T., Ogura, N. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1179-1186.
- 29) 山根晶子, 長島一郎, 泉川碩雄, 岡田光正, 村上昭彦 (1993) 野川流域における石油系炭化水素の雨天時流出. 水環境学会誌, 16, 251-260.
- 30) 浅田素之, 大垣眞一郎 (1996) 都市域における降雨初期雨水排水中のベンゾ(a)ピレンの挙動. 水環境学会誌, 19, 904-909.
- 31) Harrison, R. M., Smith, D. J. T., Luhana, L. (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 825-832.
- 32) Lee, H. K., Wright, G. J., Swallow, W. H. (1994) Use of concentration ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) and lead as a means of determining source-origins of PAH—a practical validation. *Int. J. Environ. Stud.*, 46, 31-34.
- 33) Wilber, W. G., Hunter, J. V. (1979) Distribution of metals in street sweepings, stormwater solids, and urban aquatic sediments. *J. WPCF*, 51, 2810-2822.
- 34) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G., Koechling, M. T. (1995) Correlations Between Heavy Metals and Suspended Solids in Highway Runoff: Implications for Control Strategies. *Transp. Res. Rec.* 1483, 112-119.
- 35) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G., Al-Abed, S. R. (1996) Fractionation of heavy metals in pavement runoff. *Sci. Total. Environ.*, 189/190, 371-378.
- 36) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. (1997). Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *J. Environ. Eng.*, 123(2), 134-143.
- 37) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. : Characterization of solid and metal element distributions in urban highway stormwater, *Wat. Sci. Tech.*, 36(8/9), 155-160(1997).

- 38) Sansalone, J. J., Tribouillard, T. (1999) Variation in characteristics of abraded roadway particles as a function of particle size: Implications for water quality and drainage. *Transp. Res. Rec.*, 1690, 153-163.
- 39) Sansalone, J. J., Glenn III, D. W. (2000) Temporal variations in heavy metal partitioning and loading in urban highway pavement sheet flow: Implications for in situ treatment design. *Transp. Res. Rec.*, 1720, 100-111.
- 40) Furumai, H., Balmer, H. and Boller, M. (2002) Dynamic behavior of suspended pollutants and particle size distribution in highway runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 46(11-12), 413-418.
- 41) Lin, C.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Hwang, WANG W.-I., Chang-Chien, G.-P., Lin, W.-Y. (2005) Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8113-8122.
- 42) Hermers, E., Wilk, G., Wippler, K. (1995) Lead in the urban environment-studying the strong decline in Germany. *Chemosphere*, 30, 89-101
- 43) Bacon J. R. (2002) Isotopic characterization of lead deposited 1989-2001 at two upland Scottish locations. *J. Environ. Monit.*, 4, 291-299.
- 44) Renberg I., Brannvall M.-L., Bindler R. and Emteryd O. (2002). Stable lead isotopes and lake sediments—a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ.*, 292, 45-54.
- 45) 平岡義博 (2005) 道路堆積物による都市環境の評価—環境地質学と法地質学への応用—, 地学団体研究会.
- 46) 浅見輝男 (2001) データで示す—日本土壌の有害金属汚染, pp329-366, アグネ技術センター.
- 47) 杉谷健一郎, 野村晶子, 南雅代, 加藤博和 (2004) 都市公共用水域に対するノンポイント汚染源としての道路脇粉塵(<63 μm 画分)の化学的特徴—名古屋市の事例—. 水環境学会誌, 27, 547-552.
- 48) 白石さやか, 渡辺泉, 久野勝治 (2002) 東京都内の主要道路における道路粉塵, 街路土壌および街路樹葉の重金属蓄積. 環境化学, 12, 829-837.
- 49) 岩佐知洋, 浦瀬太郎 (2005) 雨水ます中の堆積泥に含まれる重金属の濃度分布. 水環境学会誌, 28, 637-641.

- 50) 村上道夫, 中島典之, 古米弘明, Aryal, R. K. (2006) 道路塵埃及び雨水浸透枡堆積物への重金属の蓄積. 環境科学会誌, 19, 453-460.
- 51) Maltby, L., Forrow, D. M., Boxall, A. B. A., Calow, P. (1995) The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 1. Field study. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14, 1079-1092.
- 52) Maltby, L., Boxall, A. B. A., Forrow, D. M., Calow, P., Betton, C. I. (1995) The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 2. Identifying major toxicants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(6), 1093-1101.
- 53) Boxall, A. B. A., Maltby, L. (1997) The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 3. Toxicant confirmation. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 33, 9-16.
- 54) 山口孝子, 山崎裕康, 山内あい子, 垣内靖男 (1994) 道路近傍における浮遊粒子状物質の変異原性について. 衛生化学, 40, 542-549.
- 55) 竺文彦, 山田憲司, 谷口和孝 (1996) Rec-assay 法による道路路面粉塵などの評価. 環境技術, 25, 167-169.
- 56) 小野芳朗, 岡村秀雄, 河原長美, 青山勲, 小田美光 (1999) 雨天時路面排水中塵埃の遺伝毒性・生体毒性評価. 水環境学会誌, 22, 561-567.
- 57) Lee, Byung-Cheol (2005) Pollutant characterizations of storm water runoff and effectiveness of on-site treatment by the up-flow filtration device. 京都大学学位論文.
- 58) 山田亜矢, 小野芳朗, 貴田晶子, 並木健二 (2002) 道路塵埃中重金属の bioavailability の in vitro スクリーニング試験による評価. 環境科学会誌, 15, 407-414.
- 59) Pitt, R., Field, R., Lalor, M. and Brown, M. (1995) Urban stormwater toxic pollutants: assessment, sources, and treatability. *Wat. Environ. Res.*, 67, 260-275.
- 60) Carleton, J. N., Grizzard, T. J., Godrej, A. N., Post, H. E., Lampe, L. Kenel, P. P. (2000) Performance of a constructed wetlands in treating urban stormwater runoff. *Wat. Environ. Res.*, 72, 295-304.
- 61) Mitchell, G. F., Hunt, C. L., Su, Y. (2002) Mitigating highway runoff constituents via a wetland. *Transp. Res. Rec.*, 1808, 127-133.
- 62) Bulc, T., Sajn Slak, A. (2003) Performance of constructed wetland for highway

runoff treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 48(2), 315-322

63) Munger, A. S., Shutes, R. B. E., Revitt, D. M., House, M. A. (1995) An assessment of metal removal from highway runoff by a natural wetland. *Wat. Sci. Technol.*, 32(3), 169-175.

64) Barbosa, A. E., Hvitved-Jacobsen, T. (1999) Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *Sci. Total Environ.*, 235, 151-159.

65) 和田安彦, 三浦浩之 (1997) 雨水貯留施設によるノンポイント汚染源負荷制御方法の検討. 土木学会論文集, 566, 25-34.

66) Pitcher, S. K., Slade, R. C. T., Ward, N. I. (2004) Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci. Total Environ.*, 334/335, 161-166.

67) Kimura, S., Matsui, S., Simuzu, Y., Lee, B.-C., Shinya, M. (2003) The PPL filtration treatment for highway runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 47(7/8), 267-273

68) 馬淵久夫 (1994) 元素の事典, pp244-247, 朝倉書店.

69) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2005) 鉱物資源マテリアル・フロー2005, pp 7-10, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構.

(http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material/2005/mineral_resource.pdf)

70) 桜井弘 (1997) 元素 111 の新知識, pp335-338, 講談社ブルーバックス.

71) 日本鉛亜鉛需要研究会 (2005) 鉛ハンドブック (改訂第四版), 日本鉱業協会 鉛亜鉛需要開発センター.

72) Emsley, J. 著, 渡辺正 訳 (1999) 化学物質ウラの裏—森を枯らしたのは誰だ, pp246-249, 丸善.

73) 桜井治彦, 中村健一, 大久保利晃 訳 (1979) 環境汚染物質の生体への影響 10 鉛—大気中の鉛—, 東京化学同人.

74) 木村正己, 和田攻 訳 (1978) 環境汚染物質の生体への影響 6 環境化学物質の評価法, 東京化学同人.

75) 山根靖弘, 高島英伍, 内山充 編 (1980) 環境汚染物質と毒性 無機物質篇, pp99-109, 南江堂.

76) 環境省ホームページ (PRTR インフォメーション広場>資料集>対象化学物質情報), http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/target_chemi.html

- 77) (独)製品評価技術基盤機構ホームページ (化学物質管理情報>GHS 分類結果データベース), <http://www.safe.nite.go.jp/ghs/list.html>
- 78) (社)日本作業環境測定協会 (2005) 作業環境測定のための改訂関係法令 (改訂第 11 版), (社)日本作業環境測定協会.
- 79) 第 4 回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会 (2002) 参考資料 2. 水質基準の国際比較, 厚生労働省ホームページ, <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/11/s1108-5g.html>
- 80) USEPA (2006) National Recommended Water Quality Criteria.
- 81) EIC ネット 海外ニュース, 欧州委員会 水環境基準に関する指令案を公表 (2006.7.18 発表), <http://www.eic.or.jp/news/?act=view&serial=13750>.
- 82) 日本電子(株)応用研究センター編著 (2004) 図解よく分かる WEEE&RoHS 指令, pp32-47, 日刊工業新聞社.
- 83) 経済産業省ホームページ (化学物質排出把握管理促進法>PRTR 制度>集計結果の公表>届出外排出量の推計方法等に係る資料), http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h16kohyo/todokedegaisa_nshutudata.htm.

第2章 都市道路における有害物質の雨天時流出の実態

2.1 はじめに

都市高速道路からの雨天時流出水には懸濁性から溶解性まで、および無機態から有機態までの様々な物質が含有されている。これらは主に自動車交通に起因して人為的に環境中に放出されており、中には有害性のきわめて高いものも含まれている。Gjessing ら¹⁾や Hoffman ら²⁾は都市道路排水では多環芳香族炭化水素類 (PAHs) による汚染が深刻であると報告しており、また Maltby ら³⁾は道路排水による受水域の底質汚染でヨコエビ類の生息に影響し、その原因は PAHs と重金属であると報告している。小野ら⁴⁾も道路排水中の塵埃には遺伝毒性および生態毒性があることを明らかにしている。

このように、道路排水は受水域へ悪影響を及ぼすことが明らかにされているが、これら有害物質の流出挙動については様々な要素が関係しており、どれくらいの量がどのようなときに流出するのかは明らかになっていない。そこで本研究では、都市道路における雨天時流出水を実際に分析し、含有する有害物質、特に重金属と PAHs に着目し、その負荷量と流出挙動を把握することを試みた。また、流出水の環境影響を把握するために、Ames 試験による変異原性の同定も試みた。

2.2 都市高速道路における有害物質の流出

2.2.1 調査地点

調査地点は Figure 2-1 に示す大阪市内の高密度住居・商業混在地域に高架式で設置された都市高速道路である。当該高速道路の平日平均交通量は約 70,000 台⁵⁾であり、またカーブしているため自動車が低速走行し、渋滞を起こしやすい箇所である。ほぼ一定距離ごとに設置されている橋脚には雨水排水管が取り付けられており、試料を採取した排水管の集水面積は 1,082m²である。調査は 1997 年 8 月 4 日、9 月 3 日、10 月 2 日、11 月 12 日の 4 回行った。これらの先行晴天日数や強度、降水量など降雨の状況は全て異なっていた。

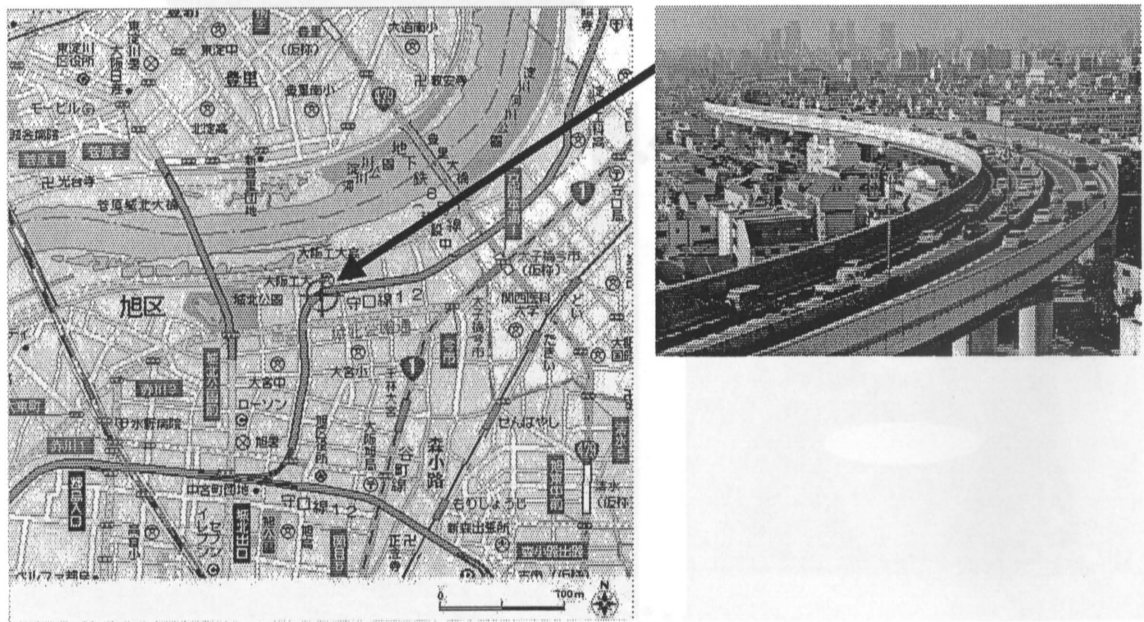


Figure 2-2 Sampling method

Figure 2-1 Sampling site

2.2.2 試料および採取方法

試料は Figure 2-2 に示すように橋脚部に取り付けられた排水管口から橋脚基部に設置された雨水枡に流出する雨天時排水であり、予め希塩酸および蒸留水で洗浄しておいた 20L のプラスチック製バケツで採取した。排水試料は流出開始を 0 分とし、以後 5 分、10 分、15 分、30 分、45 分、1 時間、90 分、2 時間、3 時間、4 時間、5 時間、6 時間後に採取し、これ以前に止んだときはその時点で、6 時間以上降雨が継続したときは 6 時間で調査を終了した。

採取した試料水は 2mm ふるいに通して夾雑物を除去後、pH を測定してからポリプロピレン製容器に入れ、分析を行うまでは 4℃の冷蔵庫にて保管した。

PAHsの分析は次のように行った。

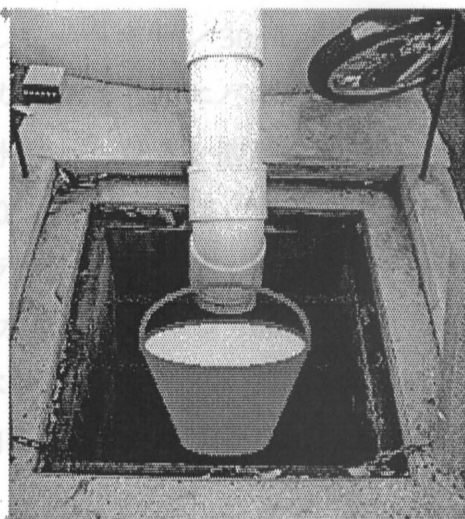


Figure 2-2 Sampling method

測定した PAHs は Phenanthrene (PHE), Anthracene (ANT), Fluoranthene (FLT), Pyrene (PYR), Benzo[a]anthracene (BaA), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[a]pyrene (BaP), Perylene (PER), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (INP), Dibenzo[a,h]anthracene (DBA), Benzo[ghi]perylene (BghiP) の 15 種であり、

2.2.3 分析方法

降水量は、現場付近に転倒マス型雨量計を設置して実測し、流出水量は採水バケツが満杯（あるいは一定量）になるまでの時間をストップウォッチで計測することにより算出した。

測定項目は pH、全有機炭素 (TOC)、浮遊物質 (SS)、重金属 (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) および 3～6 員環の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) である。pH は東亜電波工業製 HM-12 を用いたガラス電極法で、TOC は島津製作所製 TOC-500 を用いた燃焼－赤外線分析法で、SS は工場排水試験法 (JIS K0102) に基づき分析した。重金属は JIS K0102 に基づいて王水分解後に ICP 発光分析計 (島津製作所製 ICPS-1000IV) を使用し、低濃度のものについては超音波ネブライザを用いて分析を行った。

PAHs の分析は次のように行った。

まず、試料水 100mL をろ紙 GC50 (Advantec 製) に通して懸濁態 (ろ紙) と溶存態 (ろ液) に分けた。懸濁態では、ろ紙をビーカーに入れ、アセトニトリル 20mL で超音波抽出 (15min×2) し、抽出液を分液ろうとに移した、次いで 5%食塩水 300mL を加えて軽く振り混ぜた後に n-ヘキサン 50mL を加えて 10 分間振とうさせ、水層を別の分液ろうとに移して n-ヘキサン 30mL を加えて 10 分間振とうさせ、ヘキサン層を合わせてビーカーに移し、エバポレータで濃縮した。さらに無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ヘキサン溶液を試験管に移して内標準を添加後、窒素ガスを吹き付けて 0.5mL まで濃縮して検液とした。

溶存態では、アセトンおよび蒸留水でコンディショニングした固相カートリッジ Sep-pak plus PS2 (Waters 製) にろ液を通水し、アセトン 5mL で溶出させた。溶出液を濃縮後、n-ヘキサン 4mL と無水硫酸ナトリウムを加えて浸透脱水し、上澄み液を試験管に移して内標準を添加後、窒素ガスを吹き付けて 0.5mL まで濃縮して検液とした。

測定した PAHs は Phenanthrene (PHE), Anthracene (ANT), Fluoranthene (FLT), Pyrene (PYR), Benzo[a]anthracene (BaA), Chrysene (CHR), Triphenylene (TRP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[a]pyrene (BaP), Perylene (PER), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (INP), Dibenzo[a,h]anthracene (DBA), Benzo[ghi]perylene (BghiP) の 15 種であり、その構造式を Figure 2-3 に示す。測定はガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS, 島津製作所製 QP-5000) の SIM モードで行い、Acenaphthene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12, Phenanthrene-d10 を内標準に使用した。GC/MS 測定条件を Table 2-1 に示す。PAHs は個々の濃度を測定したが、これら 15 種の総和を以後本章では T-PAHs と表す。

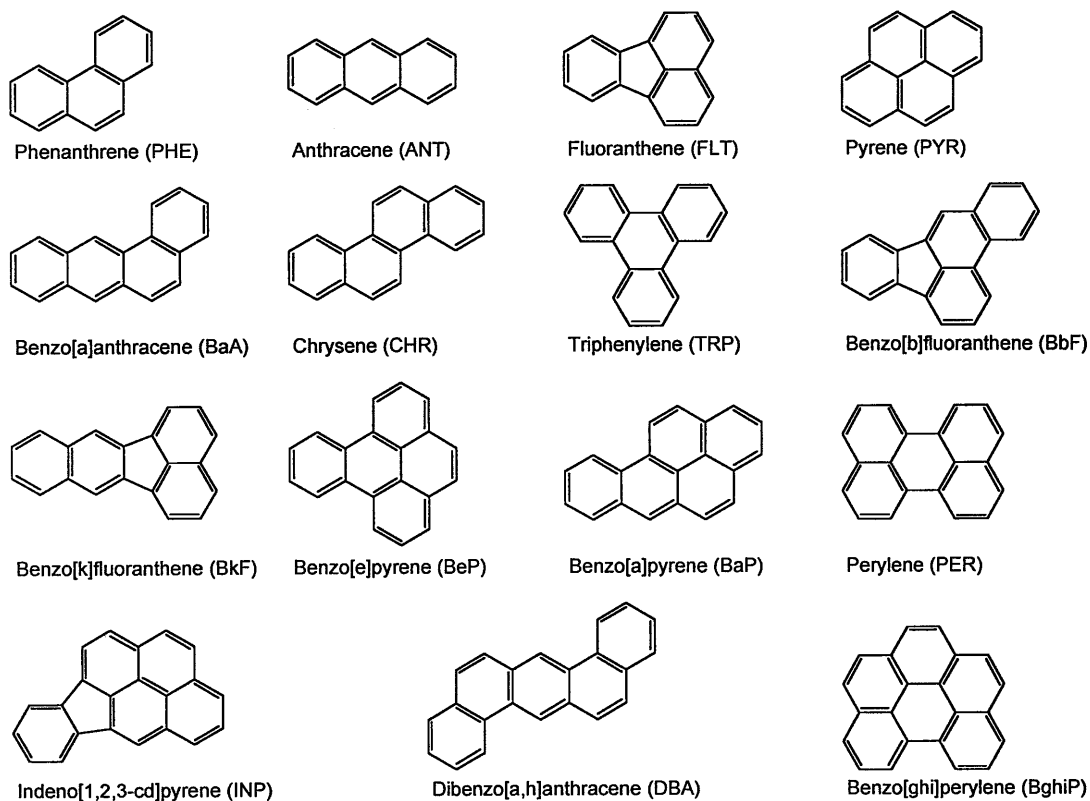


Figure 2-3 Structures of PAHs

Table 2-1 Analytical conditions of GC/MS

GC	SHIMADZU GC-17A
Column	J&W SCIENTIFIC fused silica capillary column (DB-5, 30m×0.32mm i.d.×0.25 μ m)
Temperature	Injection port: 300°C Oven: 50°C (1 min)~10°C min ⁻¹ ~300°C(5min) Interface: 280°C
Carrier gas	He (3.1mL min ⁻¹)
Injection mode	Splitless (purge off 1 min)
Mass spectrometer	SHIMADZU QP-5000
	Ionization method: EI
	Ionization voltage: 70eV
	Detector gain: 1.50-1.70kV

2.2.4 結果および考察

2.2.4.1 降雨時の流出諸元

Table 2-2 に調査降雨時の流出諸元を示すが、各調査日で異なっている。先行晴天日数は9月3日が28日と最も長く、降水量は11月12日が最大であった。8月4日と10月2日の降雨時の先行晴天日数はどちらも4日であったが、8月4日は降雨初期に流出のピークがあり、10月2日は弱い降雨が続いた後に強い雨に変わった。このように後半に流出ピークが現れたのは10月2日のみであった。

2.2.4.2 流出水中の有害物質濃度

1997年8月4日におけるSS、TOC、Zn、Pb、T-PAHsの各濃度および流出水量の経時変化をFigure 2-4に示す。このときは降り始めに強い降雨があり、流出開始直後に最大流出が起こっていた。いずれの項目も流出開始直後の排水で濃度が最大で、5分後には急激に濃度は低下しており、以後は低濃度で推移していた。

Figure 2-5に1997年10月2日におけるSS、TOC、Zn、Pb、T-PAHsの各濃度および流出水量の経時変化を示す。このときは降り始めからは弱い降雨が続いていたが、降り始めから3時間後に急激に強い降雨が生じ、最大流出はそのときに起こっていた。TOCを除くいずれの項目の濃度も最大流出時に極大値を示したが、最大濃度を示したのは8月4日と同じく流出開始直後であった。つまり、流量のピークが後に現れても、濃度のピークは常に流出開始直後に現れることが分かった。

Figure 2-4、Figure 2-5に示したように、先行晴天日数が同じ、つまり物質の堆積状況が同様と考えられても、流出水中の物質濃度は流出時間や流出強度により大きく異なるため、それぞれの降雨流出における濃度の比較が困難である。そのため、一般に流出平均濃度(event mean concentration: EMC)が用いられる。EMCは全流出物質質量を全流出水量で除して算出される⁶⁾。Barrettら⁷⁾はEMCを算出、比較することで、アメリカ合衆国内の道路排水の汚染の程度を比較している。本研究における各項目のEMC算出結果をTable 2-3に示す。本表には各項目の流出開始直後における各項目の濃度(initial concentration: IC)も示し

Table 2-2 Summary of hydrologic indices of runoff events

Event date (1997)	Aug. 4	Sep. 3	Oct. 2	Nov. 12
Antecedent dry period [day]	4	28	4	7
Runoff duration time [hour]	3	1	6	6
Precipitation [mm]	7.5	6.5	5.5	23.5
Flush appearance	Initial	Initial	Late	Initial

Table 2-3 Summary of runoff water quality parameters

Event date (1997)	Aug. 4		Sep. 3		Oct. 2		Nov. 12	
	IC*	EMC**	IC*	EMC**	IC*	EMC**	IC*	EMC**
pH	7.6	7.4-7.8	7.5	6.3-7.7	7.6	7.6-7.9	7.2	6.9-7.8
TOC [mg L ⁻¹]	196	41	282	55	135	55	63	11
SS [mg L ⁻¹]	598	42	852	80	262	87	342	41
Heavy metals [mg L ⁻¹]								
Al	17.977	1.394	52.143	2.727	9.086	2.096	15.495	1.730
Cd	0.020	0.002	0.043	0.003	0.001	0.001	0.007	0.001
Cr	0.073	0.005	0.145	0.010	0.035	0.009	0.038	0.002
Cu	0.304	0.059	0.620	0.100	0.245	0.066	0.211	0.039
Fe	27.217	2.307	60.173	5.168	13.260	4.865	17.170	2.520
Mn	0.765	0.074	1.647	0.056	0.447	0.109	0.577	0.060
Ni	0.047	0.006	0.056	0.002	0.043	0.009	0.013	0.005
Pb	0.171	0.017	0.567	0.039	0.131	0.039	0.130	0.039
Zn	2.804	0.505	7.639	1.191	1.670	0.468	3.510	0.427
PAHs [μ g L ⁻¹]								
PHE	1.325	0.166	6.850	0.465	0.569	0.217	1.042	0.120
ANT	0.050	0.012	0.512	0.033	0.028	0.015	0.106	0.017
FLT	1.610	0.086	6.288	0.419	0.618	0.164	1.292	0.101
PYR	1.581	0.090	5.334	0.363	0.628	0.166	1.289	0.100
BaA	0.184	0.016	0.832	0.081	0.102	0.033	0.359	0.029
CHR+TRP	0.807	0.060	2.271	0.175	0.333	0.075	0.739	0.069
BbF	0.774	0.043	1.803	0.154	0.345	0.092	0.670	0.054
BkF	0.335	0.020	0.896	0.096	0.161	0.041	0.442	0.034
BeP	0.518	0.032	1.215	0.110	0.254	0.069	0.632	0.048
BaP	0.324	0.026	0.844	0.099	0.180	0.054	0.465	0.039
PER	0.070	0.005	0.175	0.022	0.044	0.015	0.138	0.015
INP	0.423	0.036	0.983	0.115	0.246	0.098	0.468	0.052
DBA	0.058	0.014	0.209	0.030	0.065	0.035	0.105	0.022
BghiP	0.766	0.072	1.811	0.190	0.491	0.214	1.088	0.097
Total PAHs	8.822	0.676	30.020	2.351	4.061	1.288	8.837	0.796

* IC: initial concentration, ** EMC: event mean concentration (except for pH)

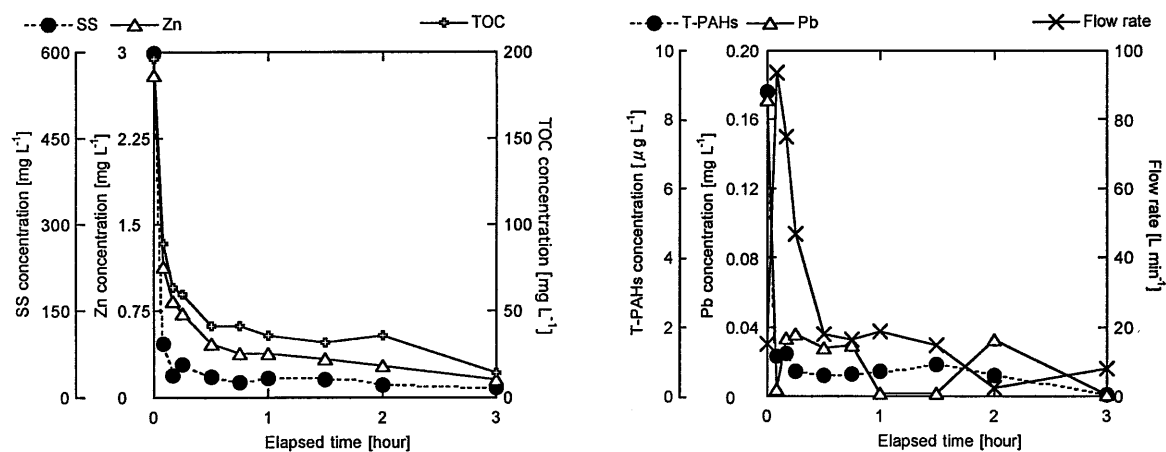


Figure 2-4 Variation of SS, TOC, zinc, lead, total PAHs (T-PAHs) concentrations and runoff flow rate of August 4, 1997

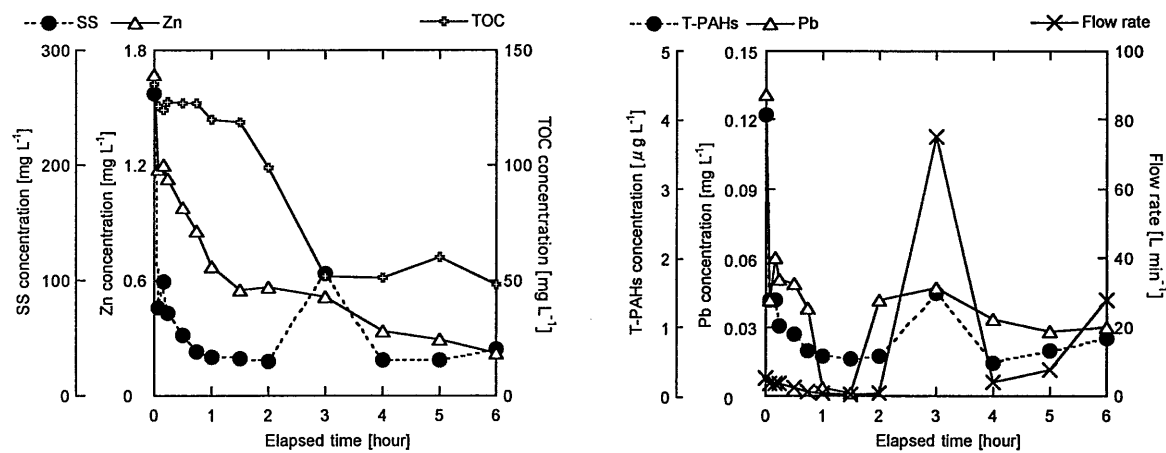


Figure 2-5 Variation of SS, TOC, zinc, lead, total PAHs (T-PAHs) concentrations and runoff flow rate of October 2, 1997

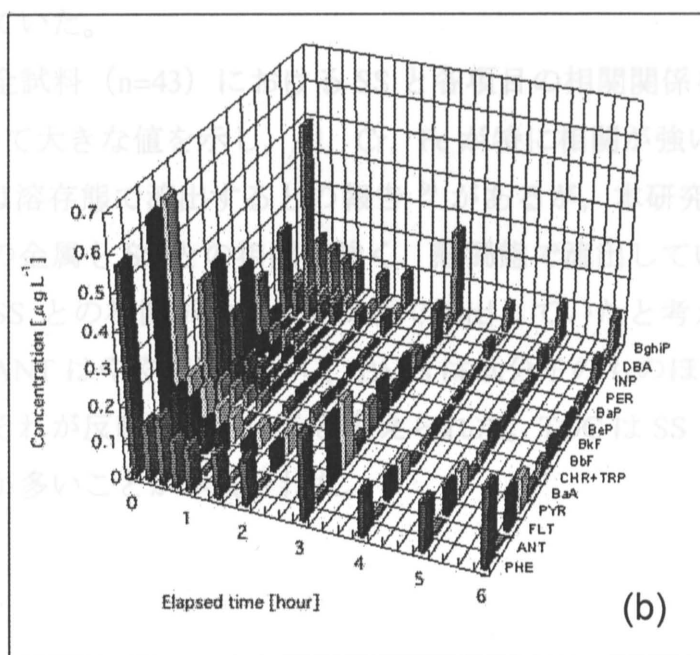
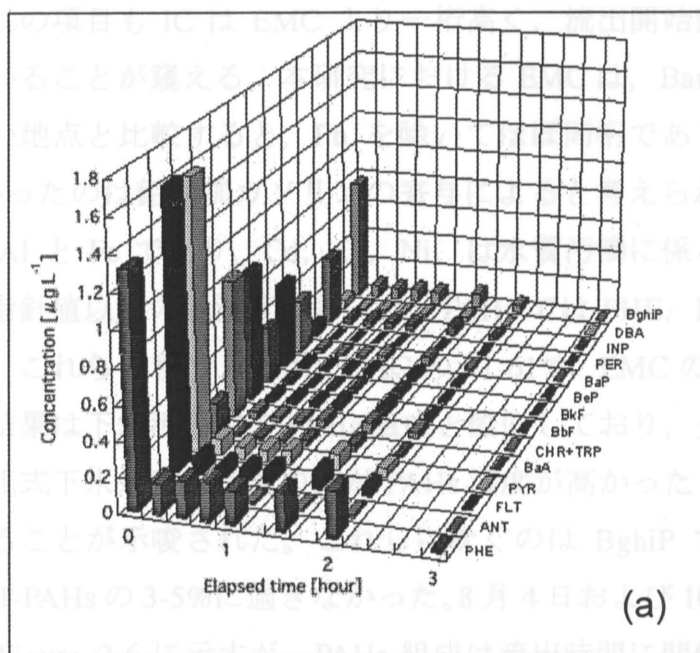


Figure 2-6 Variation of PAHs concentrations of (a) August 4 and (b) October 2, 1997

である。いずれの項目も IC は EMC より一桁高く、流出開始直後の濃度の高さが際立っていることが窺える。本研究における EMC は、Barrett らの結果⁷⁾の交通量の多い地点と比較すると、Pb を除いてほぼ同桁であり、アメリカで Pb 濃度が高かったのは鉛添加ガソリンの寄与によると考えられた。流出した主要な金属は Al と Fe であり、Cd, Cr, Ni, は水質汚濁に係る環境基準の基準値あるいは指針値以下の低濃度であった。PAHs では PHE, FLT, PYR が主要成分であり、これら 3 種で T-PAHs の IC の 41-61%, EMC の 40-53%を占めていた。この結果は下水汚泥中の PAHs 組成と酷似しており、分流式下水処理場汚泥より合流式下水処理場汚泥の方が PAHs 濃度が高かった⁸⁾のは、道路排水の寄与によることが示唆された。これらに次ぐのは BghiP であり、発がん性物質 BaP は T-PAHs の 3-5%に過ぎなかった。8月4日および10月2日の PAHs の濃度組成を Figure 2-6 に示すが、PAHs 組成は流出時間に関係なくほぼ同様の組成を示していた。

Table 2-4 に全試料 (n=43) における SS と各項目の相関関係を示す。相関係数は Ni を除いて大きな値を示し、Al, Cr, Fe が特に相関が強い結果を示した。Zn, Cd, Cu は溶存態で流出するとの報告⁹⁾があるが、本研究の結果では Ni を除くいずれの金属も SS との相関が強く、懸濁態で流出していたと考えられた。PAHs も SS との相関が強く、懸濁態で流出していたと考えられたが、低分子の PHE, ANT はやや相関が弱く、PAHs は低分子のものほど水溶解度が高いことから、それが反映されていると考えられた。TOC は SS と相関が弱く、溶解性有機物が多いことが示唆された。

Table 2-4 Coefficients of correlation to suspended solids (n=43)

Constituents	R^2	Constituents	R^2
TOC	0.549	PHE	0.775
Al	0.906	ANT	0.705
Cd	0.856	FLT	0.840
Cr	0.942	PYR	0.873
Cu	0.820	BaA	0.817
Fe	0.953	CHR+TRP	0.904
Mn	0.877	BbF	0.943
Ni	0.391	BkF	0.901
Pb	0.835	BeP	0.925
Zn	0.856	BaP	0.896
		PER	0.817
		INP	0.936
		DBA	0.801
		BghiP	0.910
		T-PAHs	0.877

2.2.4.3 汚濁負荷量と半数汚濁負荷流出時間

流出開始からの時間 t における累積汚濁負荷量は次式で表される。

Cumulative load per drainage area $= \frac{1}{A} \int C(t)Q(t)dt$

A : 集水面積, t : 流出開始からの経過時間,
 $C(t)$: t における濃度, $Q(t)$: t における流出水量.

これより、流出時間ごとの累積負荷量をプロットすると、Figure 2-7 のようになる。流出終了時までの総累積負荷量を算出し、その半分が流出するのに要する時間を半数負荷流出時間（period of runoff half load : PRHL）と呼ぶことにする。例えば、Figure 2-7(a)では Pb の総累積負荷量は 0.053 mg m^{-2} であり、その半分の 0.027 mg m^{-2} が流出する時間が PRHL であり、それは 0.31 hour ということになる。

各項目の総累積汚濁負荷量と、このようにして算出した PRHL の一覧を Table

2-5に示す。重金属の中では主要な負荷はFeとAlであり、4回の調査の平均でそれぞれ55.1, 32.7%を占めていた。Pb負荷量は重金属の中では0.5%であった。主要なPAHsはPHE, FLTおよびPYRの3種であり、それぞれT-PAHsの17.4, 14.2, 13.5%を占めていた。8月4日や10月2日に比べて先行晴天日数が多かった9月3日や、降水量が多かった11月12日の方が総累積汚濁負荷量が大きい傾向があった。

流出初期に強い降雨があり流出水量が多かった8月4日、9月3日、11月12日では、どの項目も小さなPRHLを示した。道路排水の処理を考える場合は、このようにPRHLが小さな降雨では初期流出水のみを考慮すればよく、5~40分で半分以上の汚濁負荷量が処理できることになる。一方、降雨のピークが流出開始からかなり後に現れるような降雨(10月2日)では、各汚濁項目の濃度は流出初期に高かったものの、負荷量はピーク流量時に増大し、PRHLはほとんどの項目で3時間以上であった。道路排水からの負荷削減のために、海外では道路脇に人工湿地を造成し、そこへ浸透させている¹⁰⁾が、土地の狭いわが国ではそのような余地はなく、小規模な物理化学的処理装置しか設置できない。そのため、処理水量に制限を設ける必要があり、高濃度の初期流出水のみで効率的に処理できると考えられたが、低濃度でもフラッシュ時の負荷は大きく、降雨流出の状況を考慮して適切な処理を行う必要があると考えられた。

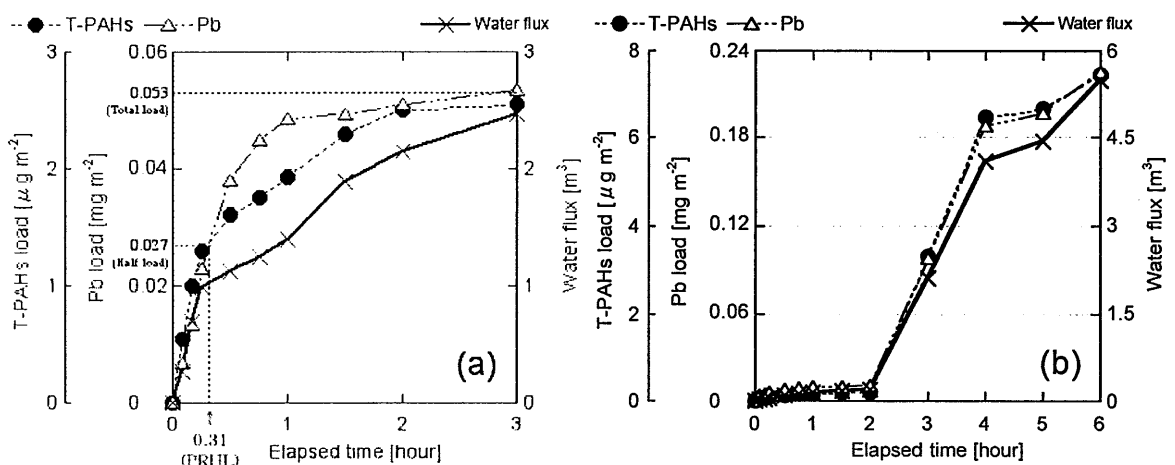


Figure 2-7 Cumulative runoff loads of Pb, T-PAHs and water flux for the event of (a) August 4 and (b) October 2, 1997

Table 2-5 Summary of total load of constituents and period of runoff half load (PRHL). Load unit: mg m^{-2} for TOC, SS and heavy metals; $\mu\text{g m}^{-2}$ for PAHs.

Event date (1997)	Aug. 4		Sep. 3		Oct. 2		Nov. 12	
	Total load	PRHL [hour]	Total load	PRHL [hour]	Total load	PRHL [hour]	Total load	PRHL [hour]
TOC	146	0.25	313	0.15	315	3.21	285	1.02
SS	145	0.20	453	0.17	503	3.08	1032	0.58
Al	5.515	0.29	15.439	0.06	12.100	3.06	44.084	0.44
Cd	0.008	0.24	0.016	0.08	0.005	3.67	0.028	0.82
Cr	0.017	0.09	0.058	0.06	0.053	2.99	0.038	0.19
Cu	0.223	0.33	0.569	0.17	0.380	3.11	1.000	0.80
Fe	8.217	0.22	29.257	0.10	28.078	3.09	64.211	0.72
Mn	0.245	0.16	0.315	0.04	0.631	2.92	1.532	0.44
Ni	0.027	0.43	0.012	0.05	0.051	3.15	0.121	0.98
Pb	0.053	0.31	0.219	0.07	0.224	3.18	0.771	0.76
Zn	1.733	0.22	6.744	0.14	2.699	3.08	10.877	0.55
PHE	0.643	0.35	2.631	0.14	1.255	3.22	3.063	0.39
ANT	0.046	0.36	0.184	0.08	0.087	3.12	0.434	0.63
FLT	0.314	0.22	2.372	0.14	0.947	3.13	2.570	0.36
PYR	0.319	0.20	2.055	0.17	0.956	3.11	2.536	0.34
BaA	0.069	0.43	0.457	0.23	0.190	3.12	0.748	0.44
CHR+TRP	0.213	0.18	0.992	0.19	0.435	3.10	1.756	0.47
BbF	0.158	0.20	0.871	0.21	0.528	3.11	1.378	0.38
BkF	0.082	0.34	0.542	0.23	0.238	3.12	0.878	0.36
BeP	0.117	0.20	0.624	0.22	0.399	3.08	1.218	0.30
BaP	0.105	0.30	0.561	0.24	0.311	3.12	0.984	0.42
PER	0.022	0.35	0.125	0.24	0.085	3.14	0.371	0.54
INP	0.139	0.30	0.653	0.23	0.566	3.13	1.323	0.44
DBA	0.057	0.38	0.168	0.23	0.203	3.18	0.557	0.84
BghiP	0.264	0.25	1.075	0.23	1.237	3.10	2.471	0.24
T-PAHs	2.547	0.24	13.311	0.19	7.437	3.13	20.285	0.38

2.2.5 まとめ

本研究では都市高速道路からの雨天時流出水中の重金属および PAHs の負荷量と流出特性について調査した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 重金属および PAHs を含む全ての汚濁物質は、降雨状況に関係なく流出開始直後の濃度が最大であった。
- 2) 重金属は Ni を除いて SS と相関が高く、懸濁態で流出していた。また、主要成分は Fe および Al であり、重金属負荷のうちそれらの占める割合は、それぞれ 55.1, 32.7% であった。
- 3) PAHs は SS と強い相関があったが、低分子量の PAHs は水溶解度が比較的高いため、いくぶん溶出する傾向が見られた。主要成分は PHE, FLT および PYR であり、これら 3 種で T-PAHs の負荷量の約半分を占めていた。
- 4) 流出初期に強い降雨がある場合は 5~40 分であらゆる汚濁負荷の半分以上が流出するが、流出開始からしばらく経ってピークフラッシュが起こる場合は、低濃度でも負荷量は大きく、負荷流出削減のためには、降雨流出の状況を考慮して適切な処理を行う必要があると考えられた。

2.3 都市高速道路排水の変異原性試験

2.3.1 調査地点および試料

変異原性試験は、2.2.1 で示した同地点で、1998 年 11 月 17 日に採取した都市高速道路排水を用いて行った。採水は 2.2.2 で示したのと同じ方法で流出開始から 0, 5, 15 分後に行った。PAHs 等の有害物質は初期流出水に高濃度で含有されていることが 2.2.4 で明らかにされ、その影響を調べるため流出初期の排水のみ試験に供しており、本研究では流出開始から 15 分以降の採水および試験は行っていない。

2.3.2 試験方法

都市高速道路排水をろ紙を用いて懸濁態と溶存態に分け、それぞれについて Ames 試験¹¹⁾を行い、変異原性を評価した。なお、通常の SS 用ろ紙 (GS25 : Advantec 製, 保持粒径 $0.6\mu\text{m}$) には有機バインダーが含まれており、本研究ではその影響を考慮して、有機バインダーを含まないろ紙 (5A : 同 $7\mu\text{m}$, 5C : 同 $1\mu\text{m}$) およびガラス繊維ろ紙 (GF75 : 同 $0.3\mu\text{m}$) を用いた。このため、通常の SS と区別するために、ここでは SS ではなく粒子状物質と呼ぶことにする。また、PAHs は 2.2.3 で示した 15 種を個々に分析し、総和を T-PAHs とした。

道路排水試料の前処理は Figure 2-8 に示した方法で行った。すなわち、粒子状物質を捕集したろ紙をそれぞれアセトンに浸して超音波抽出を行い、食塩水を添加後、ジクロロメタン (DCM) を加えて振とう・転溶することで、粒子状物質中の疎水性有機物は DCM 層に抽出される。これに n-ヘキサン (HEX) を加え、ロータリーエバポレータを用いて乾固させ、ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させて検液とした。また、ろ液中の有機物はフナコシ製ブルーキチンカートリッジに捕集し、メタノール-濃アンモニア水 (50:1 v/v) で溶出した。これを乾燥させた後、DMSO に溶解させて検液とした。

3 種のろ紙に捕捉された粒子状物質およびろ液から得られた検液について、それぞれ Ames 試験を行った。用いた菌株¹²⁾は TA98, YG1021 および YG1024 であり、それぞれラットの代謝活性化酵素 S9mix 添加系と未添加系で試験した。

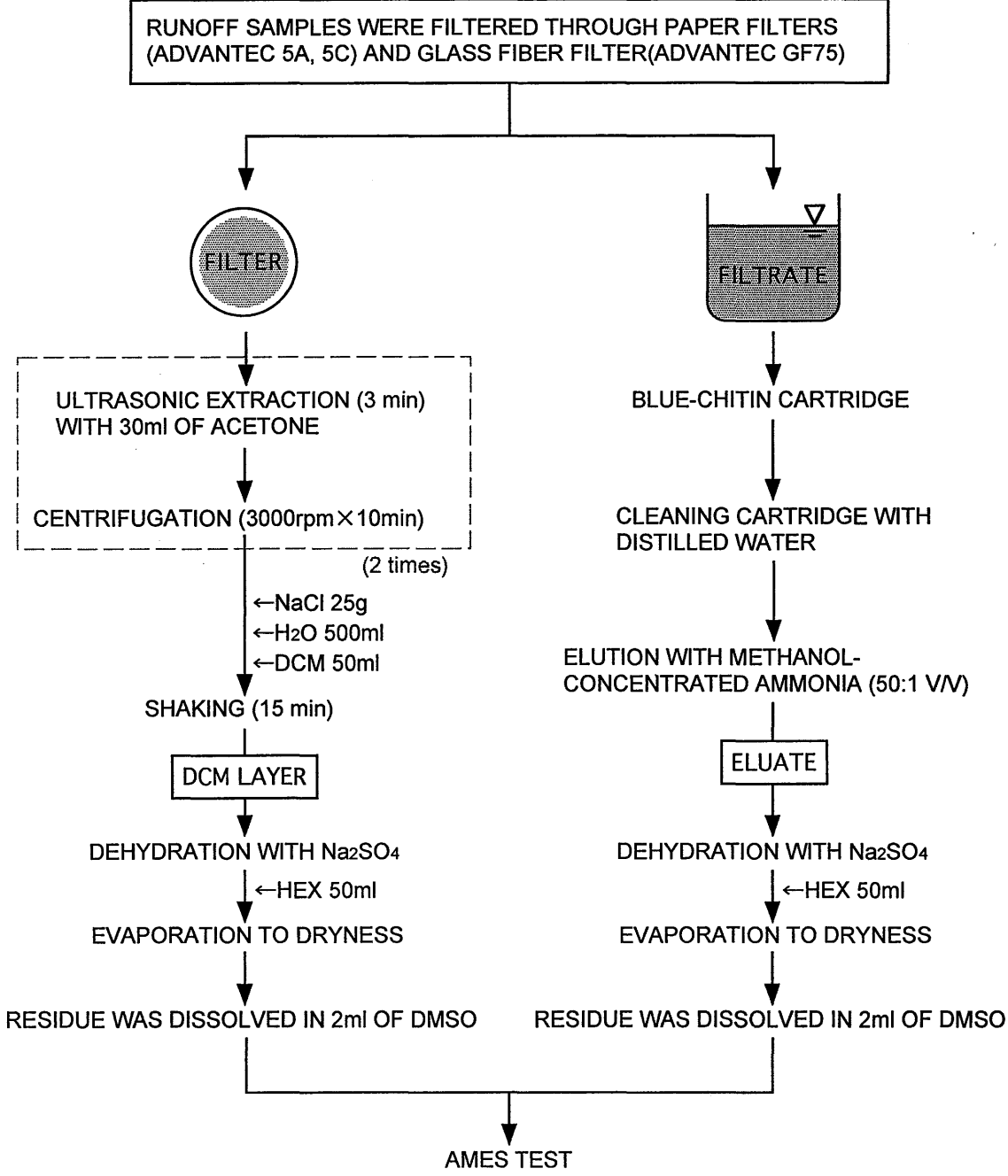


Figure 2-8 Pretreatment procedures of mutagenicity test

2.3.3 結果および考察

粒子状物質、T-PAHs および Ames 試験の結果を Table 2-6 に示す。2.2.4 で示した 1997 年調査結果と同様に PAHs はほとんどが懸濁態として存在していたが、粒子状物質の粒径分布 ($>7\mu\text{m}$, $1\sim 7\mu\text{m}$, $0.3\sim 1\mu\text{m}$) がそれぞれ 89.7, 6.1, 4.2%であったのに対し、T-PAHs のそれは 77.5, 12.6, 5.2%であり、粒子状物質に比べて $7\mu\text{m}$ 以下、特に $1\sim 7\mu\text{m}$ の粒子の割合が大きかった。

Ames 試験の結果より、道路排水の全ての検液は S9mix の有無にかかわらず変異原活性を示した。変異原活性は流出開始直後に最も高く、粒子状物質の濃度および粒径が小さいほど小さくなっていたが、粒子の濃度を考慮すると、いずれの流出時間の試料においても $1\sim 7\mu\text{m}$ の粒径範囲で比活性が最も大きかった。この粒径範囲は T-PAHs 濃度が高かったことから、道路排水の粒子状成分の変異原性は PAHs の影響を受けていると考えられた。

一方、溶存成分の変異原性は粒子状成分とは異なり、流出開始直後 (0 分) より 5 分後の方が活性が高かった。ブルーキチンカートリッジは 3 環以上の PAHs を選択的に吸着する¹³⁾ ので、変異原性は PAHs に由来すると考えられたが、いずれの流出時間においても溶存態の T-PAHs 濃度は低く、変動も小さかった。比活性は粒子態のどの粒径区分よりも大きく、測定した 15 種以外の未知成分の寄与によると考えられた。

いずれの試料においても、TA98 よりも YG1021 および YG1024 における変異原活性が大きかったことから、PAHs のニトロ誘導体に起因して変異原性を示していたと考えられた。

Table 2-6 Mutagenicity of highway runoff water on *Salmonella typhimurium* TA98, YG1021 and YG1024 and the concentration of particulate substances and T-PAHs

Elapsed time Diameter of particles [μ m]	Number of revertants per 1 L of highway runoff water						Particulate conc.	T-PAHs conc.
	TA98		YG1021		YG1024		[mg L ⁻¹]	[μ g L ⁻¹]
	-S9 mix	+S9 mix	-S9 mix	+S9 mix	-S9 mix	+S9 mix		
0 min								
d>7	519	689	1970	5178	4030	8630	453	5.202
1<d<7	151	102	396	471	849	1071	16	0.201
0.3<d<1	58	44	116	107	169	520	9	0.103
d<0.3*	323	333	1142	492	2198	2607	--	0.112
5 min								
d>7	267	326	1148	2141	2326	3141	110	1.119
1<d<7	147	262	520	893	858	1458	15	0.353
0.3<d<1	98	98	200	173	413	182	7	0.114
d<0.3*	504	341	1502	487	2950	2957	--	0.108
15 min								
d>7	356	415	911	2311	2141	3333	113	1.226
1<d<7	173	147	413	524	849	969	5	0.223
0.3<d<1	98	22	204	173	444	409	7	0.118
d<0.3*	247	306	958	478	1558	2664	--	0.093

* Extracted with blue-chitin cartridges

2.3.4 まとめ

道路排水の粒径別 (>7 μ m, 1~7 μ m, 0.3~1 μ m) 粒子状性分および溶存成分の変異原性は, S9mix の有無にかかわらず全て陽性を示した。粒子態の変異原性は流出開始直後に最も活性が高く, T-PAHs 濃度との相関が示唆されたが, 溶存態では流出開始直後に変異原性活性が高いわけではなく, PAHs 選択性の高いブルーキチンカートリッジを用いたにもかかわらず, T-PAHs 濃度との相関は認められなかった。変異原性へのニトロ化 PAHs の寄与は大きく, 道路排水の影響を考える上では, ニトロ化および未知の溶存態 PAHs の同定が望まれる。

2.4 まとめ

本研究では都市高速道路からの雨天時流出水中の重金属および PAHs の負荷量と流出特性, および PAHs に起因する道路排水の変異原性について調査した。重金属では降雨状況に関係なく流出開始直後の濃度が最大であり, Ni を除いて SS と相関が高く, 懸濁態で流出していた。また, 主要成分は Fe および Al であり, 有害金属の Pb が占める負荷割合は, 0.5%であった。PAHs も SS と強い相関がみられ, 主要成分は PHE, FLT および PYR であり, これら 3 種で T-PAHs の負荷量の約半分を占めていた。PAHs に起因して道路排水の変異原性は陽性を示したが, 変異原活性の寄与が大きいと考えられたニトロ化および未知の溶存態 PAHs の同定が, 道路排水の環境影響を考える上で今後必要であろう。

有害物質の流出挙動の大枠は把握できたが, 重金属のほとんどと PAHs は懸濁態で流出することから, 粒径ごとの流出挙動の把握が必要となってくる。また, 流出初期に強い降雨がある場合は 5~40 分であらゆる汚濁負荷の半分以上が流出するが, 流出開始からしばらく経ってピークフラッシュが起こる場合は, 低濃度でも負荷量は大きく, 汚濁負荷の流出には長い時間がかかっていた。道路排水処理を考える上では, 汚濁負荷の流出に及ぼす影響因子についても調べる必要がある。Gupta ら¹⁴⁾ は流出負荷の影響因子として最大降雨強度, 降雨継続時間, 先行無降雨期間が重要であるとしているが, 先行無降雨期間は関係せずにごく限られた降雨でしか初期流出は起こらないとも報告されている¹⁵⁾。いずれにせよ, 懸濁態に着目したより詳細な流出挙動の解明が以後の課題である。

第2章参考文献

- 1) Gjessing, E., Lygren, E., Berglind, L., Gulbrandsen, T., Skaane, R. (1984) Effect of highway runoff on lake water quality. *Sci. Total Environ.*, 33, 245-257.
- 2) Hoffman, E. J., Mills, G. L., Latimer, J. S., Quinn, J. G. (1984) Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18(8), 580-587.
- 3) Maltby, L., Boxall, A. B. A., Forrow, D. M., Calow, P., Betton, C. I. (1995) The effects of moterway runoff on freshwater ecosystems: 2. Identifying major toxicants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(6), 1093-1101.
- 4) 小野芳朗, 岡村秀雄, 河原長美, 青山勲, 小田美光 (1999) 雨天時路面排水
水中塵埃の遺伝毒性・生体毒性評価. 水環境学会誌, 22, 561-567.
- 5) 阪神高速道路公団総務部広報課 (1998) 阪神高速道路公団年報 平成9年度.
- 6) Huber, W. C. (1993). Contaminant transport in surface water. In: Handbook of Hydrology, D. R. Maidment (ed.), McGraw-Hill Inc., New York, Chapter 14.
- 7) Barrett, M. E., Irish Jr., L. B., Malina Jr., J. F., Charbeneau, R. J. (1998) Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *J. Environ. Eng.*, 124(2), 131-137.
- 8) 新矢将尚 (1995) 下水汚泥中の微量有害物質の分析および食用油を利用したその抽出除去に関する研究, 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文.
- 9) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. (1997) Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *J. Environ. Eng.*, 123(2), 134-143.
- 10) Carleton, J. N., Grizzard, T. J., Godrej, A. N., Post, H. E, Lampe, L. Kenel, P. P. (2000) Performance of a constructed wetlands in treating urban stormwater runoff. *Wat. Environ. Res.*, 72, 295-304.
- 11) Maron, D. M., Ames, B. N. (1983) Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Res.*, 113, 173-215.
- 12) 能美健彦 (1996) 微生物を用いる変異原性試験: 環境モニタリングへの応用と改良. 水環境学会誌, 19, 764-769.

第2章参考文献

- 1) Gjessing, E., Lygren, E., Berglind, L., Gulbrandsen, T., Skaane, R. (1984) Effect of highway runoff on lake water quality. *Sci. Total Environ.*, 33, 245-257.
- 2) Hoffman, E. J., Mills, G. L., Latimer, J. S., Quinn, J. G. (1984) Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18(8), 580-587.
- 3) Maltby, L., Boxall, A. B. A., Forrow, D. M., Calow, P., Betton, C. I. (1995) The effects of moterway runoff on freshwater ecosystems: 2. Identifying major toxicants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(6), 1093-1101.
- 4) 小野芳朗, 岡村秀雄, 河原長美, 青山勲, 小田美光 (1999) 雨天時路面排水
水中塵埃の遺伝毒性・生体毒性評価. 水環境学会誌, 22, 561-567.
- 5) 阪神高速道路公団総務部広報課 (1998) 阪神高速道路公団年報 平成9年度.
- 6) Huber, W. C. (1993). Contaminant transport in surface water. In: Handbook of Hydrology, D. R. Maidment (ed.), McGraw-Hill Inc., New York, Chapter 14.
- 7) Barrett, M. E., Irish Jr., L. B., Malina Jr., J. F., Charbeneau, R. J. (1998) Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *J. Environ. Eng.*, 124(2), 131-137.
- 8) 新矢将尚 (1995) 下水汚泥中の微量有害物質の分析および食用油を利用したその抽出除去に関する研究, 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文.
- 9) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. (1997) Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *J. Environ. Eng.*, 123(2), 134-143.
- 10) Carleton, J. N., Grizzard, T. J., Godrej, A. N., Post, H. E, Lampe, L. Kenel, P. P. (2000) Performance of a constructed wetlands in treating urban stormwater runoff. *Wat. Environ. Res.*, 72, 295-304.
- 11) Maron, D. M., Ames, B. N. (1983) Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Res.*, 113, 173-215.
- 12) 能美健彦 (1996) 微生物を用いる変異原性試験: 環境モニタリングへの応用と改良. 水環境学会誌, 19, 764-769.

- 13) 小野芳朗, 貫上佳則, 小田美光, 宗宮功 (1997) 道路路面排水中の多環芳香族化合物ニトロ誘導体由来の遺伝毒性評価. 水環境学会誌, 20, 738-745.
- 14) Gupta, K., Saul, A. J. (1996) Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Wat. Res.*, 30, 1244-1252.
- 15) Deletic, A. (1998) The first flush load of urban surface runoff. *Wat. Res.*, 32, 2462-2470.

第3章 都市道路における重金属等の流出挙動とその影響因子

3.1 はじめに

第2章では都市道路における雨天時流出水には鉛や亜鉛等の重金属、PAHsが含まれ、これら有害物質のほとんどが懸濁態で流出していることを明らかにした¹⁾。道路排水負荷は基本的に路面堆積物の流出にともなうので、懸濁物質(SS)に関する研究が多い²⁻⁵⁾。しかし、ノンポイント汚染は地域差が大きく、ノンポイント負荷の発生・流出機構を明らかにし、その対策を行うためには、実測データをもっと積み上げておく必要がある。

そこで本章では、都市高速道路の雨天時流出水において、各汚濁成分の負荷量を粒径区分別に測定し、その流出特性を明らかにすることを試みた。さらに、汚濁負荷原単位を算出するとともに、汚濁負荷の流出に影響する因子について検討した。

3.2 都市道路における重金属等の流出挙動と汚濁負荷原単位

3.2.1 調査地点および試料

調査は第2章と同じく Figure 2-1 で示した地点で 1999 年度に 5 回、2000 年度に 3 回行った。調査諸元を Table 3-1 に示す。

採水は、排水の流出開始より始め、以後 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 分後に行った。調査は、流出開始から 120 分経過後まで行い、120 分以内に降雨が終了した場合は、排水の流出終了まで行った。また、排水は採取後すぐにステンレス製ふるい (2000 μm , 425 μm , 75 μm) 及びガラス繊維ろ紙 (Advantec 製 GC50, 孔径 0.5 μm) を用いて分画した。なお、本研究では、分画した試料について 2000~425 μm を粗粒子, 425~75 μm を細粒子, 75~0.5 μm を微粒子, 0.5 μm 以下を溶存態と呼ぶこととする。

Table 3-1 Summary of hydrologic and traffic indices of runoff events

Event date	24/May/99	6/Jun/99	17/Jun/99	18/Jul/99	7/Oct/99	9/Jun/00	25/Jul/00	8/Sep/00
Runoff sampling duration [hour]	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	0.5
Precipitation [mm]	7.5	2.5	3.0	6.5	30.5	13.5	6.0	8.5
Cumulative runoff height [mm]	7.9	2.9	3.3	6.5	29.0	13.7	6.0	8.6
Event mean runoff intensity [mm hr ⁻¹]	4.0	1.5	3.3	3.2	14.5	6.9	6.0	17.2
Antecedent dry weather period (ADWP) [day]	19	9	9	5	3	5	12	8
Traffic flow volume during ADWP [unit]	1,128,800	555,900	557,200	328,700	195,200	306,500	728,200	486,800

3.2.2 分析方法

分析項目は pH, SS, 有機物 (TOC), 全窒素 (T-N), 全リン (T-P), 金属 (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn), 多環芳香族炭化水素類 (Phenanthrene, Anthracene, 2-Methylphenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Triphenylene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene, Perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene の 16 成分で, 以後本章ではこれらの総量を PAHs と呼ぶことにする) である。分析方法は 2.2.3 と同様である。

流出水量については, 採水用のバケツが満たされるまでの時間を計測し, 1 分間当たりの量を算出した。これを繰り返して累加流出高を求めたが, Table 3-1 に示してあるように降水量とほぼ一致しており, 採水方法は妥当であったと言える。

3.2.3 結果および考察

3.2.3.1 汚濁物質の把握

Table 3-2 に pH および平均流出濃度 (EMC) を示す。いずれの降雨でも pH はほぼ中性を示し, EMC は第2章で示した結果と同レベルであった。主要な重金属は Fe, Al であり, 次いで Zn, Mn, Cu, Pb であり, Cd, Cr, Ni, V はわずかに検出された。

Table 3-2 Summary of pH and event mean concentrations (EMC) [mg L⁻¹] of runoff events

Event date	24/May/99	6/Jun/99	17/Jun/99	18/Jul/99	7/Oct/99	9/Jun/00	25/Jul/00	8/Sep/00
pH	6.6-7.0	6.5-7.1	6.6-7.9	6.5-7.0	6.0-7.7	7.4-7.6	6.8-7.5	6.6-7.3
SS	55.2	25.6	87.2	33.2	20.6	55.0	81.5	74.0
TOC	42.2	59.0	26.6	45.4	17.6	54.5	103.5	79.7
T-N	12.56	9.85	5.56	8.71	2.91	4.74	13.74	7.13
T-P	0.125	0.104	0.299	0.067	0.137	0.075	0.247	0.186
Al	1.303	0.830	1.332	1.135	0.515	1.735	1.782	2.709
Cd	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Cr	0.012	0.001	0.014	0.008	0.003	0.005	0.010	0.018
Cu	0.096	0.078	0.073	0.086	0.034	0.050	0.092	0.096
Fe	2.718	1.528	2.460	2.368	1.133	3.051	3.314	4.331
Mn	0.101	0.078	0.077	0.126	0.028	0.104	0.166	0.152
Ni	0.006	0.001	0.005	0.009	0.005	0.002	0.012	0.007
Pb	0.048	0.008	0.041	0.028	0.033	0.016	0.032	0.046
V	—	—	0.002	0.004	0.001	0.004	0.010	0.008
Zn	0.897	0.524	0.708	0.966	0.339	0.503	1.121	0.786
PAHs	0.523×10^{-3}	0.470×10^{-3}	0.788×10^{-3}	0.918×10^{-3}	0.741×10^{-3}	0.987×10^{-3}	0.845×10^{-3}	0.724×10^{-3}

3.2.3.2 粒径別流出特性

Figure 3-1 および Figure 3-2 にそれぞれ 2000 年 6 月 9 日および同年 7 月 25 日の SS, TOC, T-N, Pb, Zn, PAHs 濃度ならびに流出水量の経時変化を示す。いずれも折れ線が各粒径以下の粒子態濃度を, 網かけ部分が各粒径区分を表している。6 月 9 日の降雨では初期降雨は弱く, 流出初期には粗粒子は少なく微粒子・細粒子が大半を占めていたが, 15 分後に流出水量が増加すると粗粒子が大幅に流出を開始した。7 月 25 日の降雨は 6 月 9 日に比べ初期降雨強度は大きく, 流出開始から全粒子が流出し, 以後水量が増加しても低濃度で推移していた。これらの結果より, SS のうち粗粒子はおよそ 25L min^{-1} 以上の流量で流出のピークが現れており, 当該調査地域面積は $1,082\text{m}^2$ であるので, 流出高換算より 1.4 mm hour^{-1} 以上の流出強度があれば粗粒子が流出し始めると考えられた。

TOC 濃度の経時変化では, 粒子成分の流出挙動は SS と同様であった。どちらの降雨においても, 溶存態は流出開始直後がもっとも高く, 以後流出の進行とともに濃度は低下するが, その傾向は SS に比べて緩やかであり, 粒子態の流出がほぼ終了してもかなりの濃度で検出された。

T-N 濃度は大半が溶存態で占められていた。重金属では Pb, Zn とともに流出挙動の傾向は SS と同様であったが, Pb は溶存態がほとんど観測されなかったのに対し, Zn は流出初期でも 10~20%溶存態が観測され, 粒子態のピークの後は溶存態の割合が高かった。Pb と同様の傾向を示したのは Al, Fe, Cr であり, Zn と同様の傾向を示したのは Cu, Mn, Ni であった。PAHs は 6 月 9 日で最大濃度を示した流出時間が異なったものの, 概ね Pb と同様の傾向を示した。

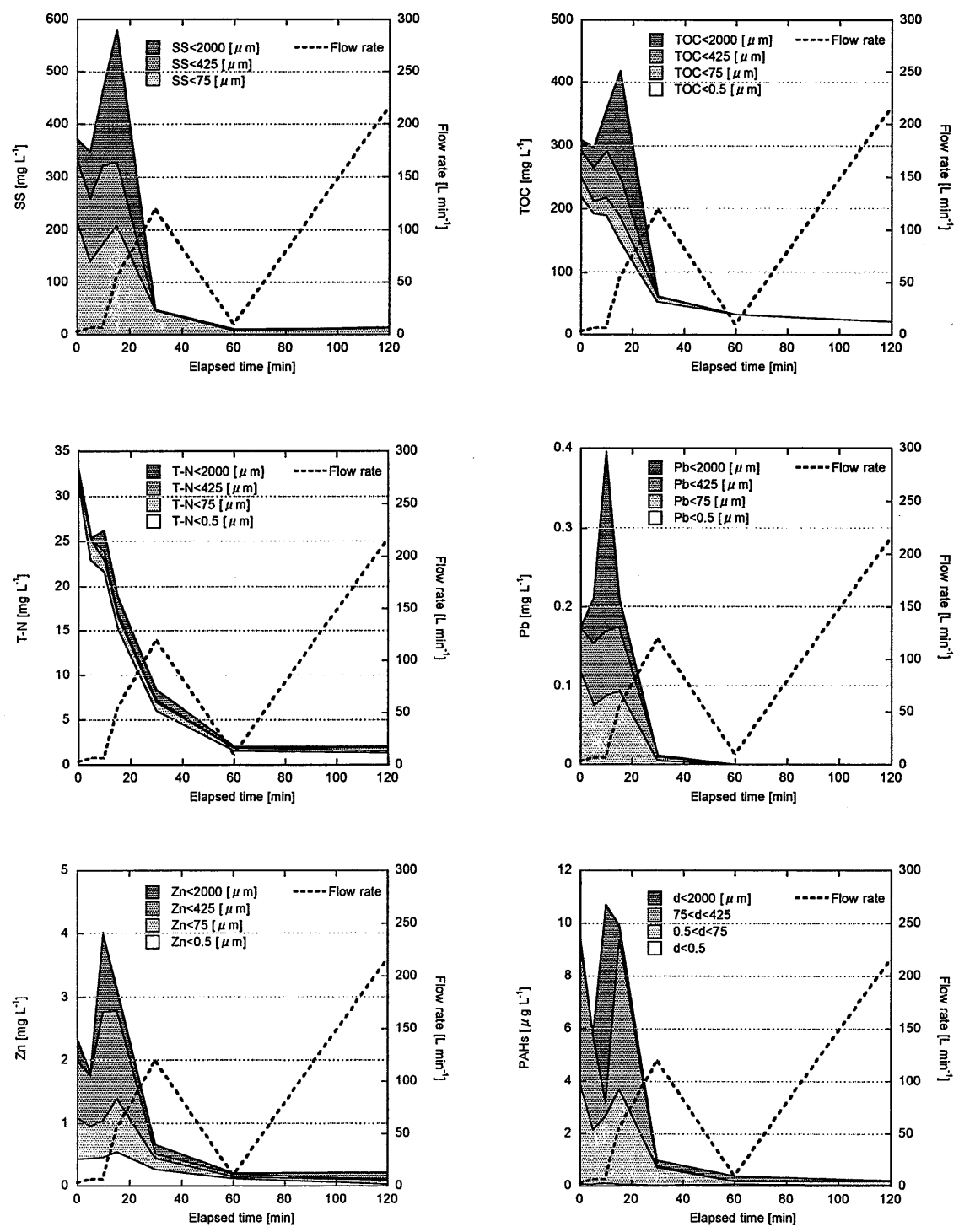


Figure 3-1 Variation of SS, TOC, TN, Pb, Zn, PAHs concentrations and runoff flow rate of June 9, 2000

3.2.3.3 累積負荷量の算出

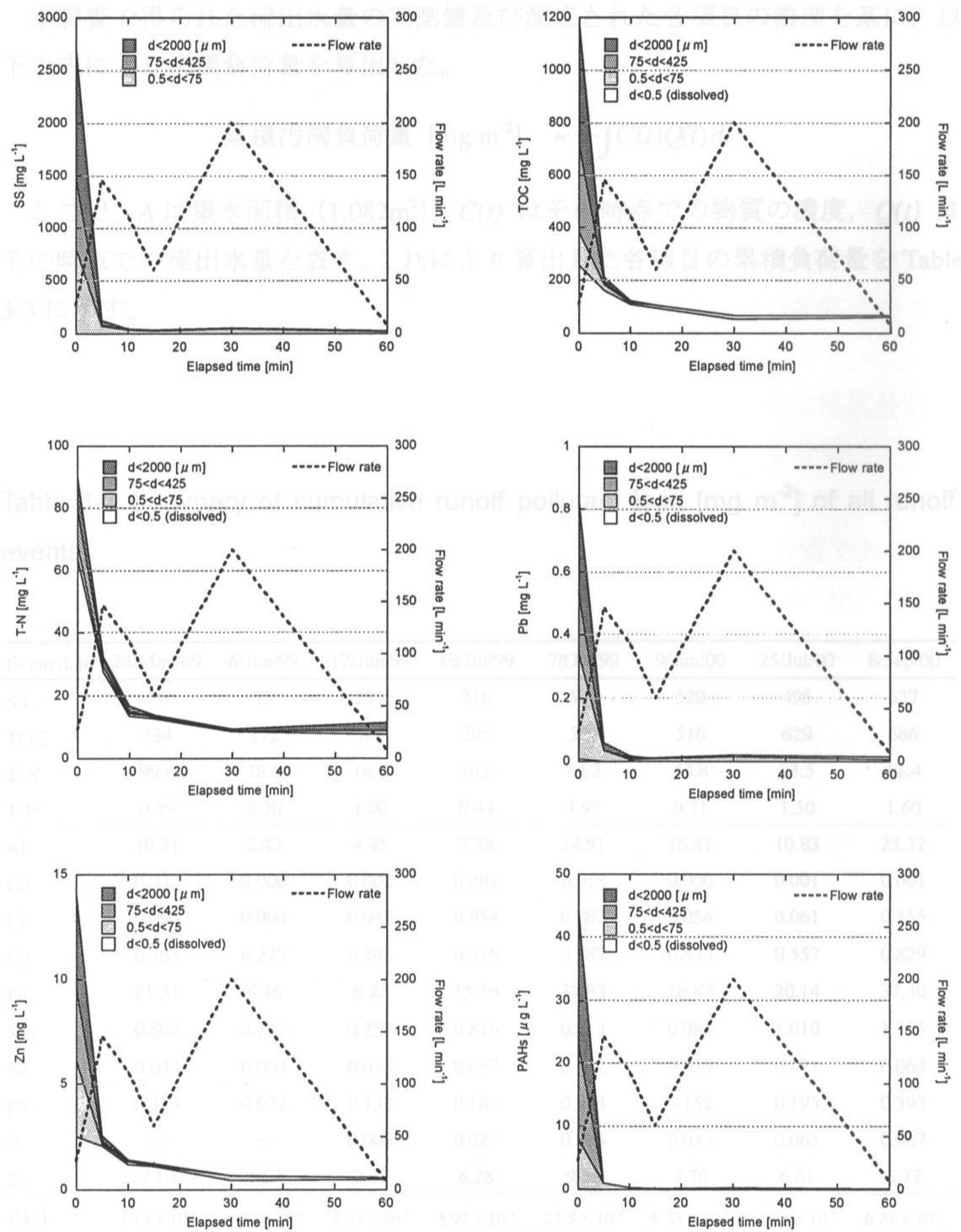


Figure 3-2 Variation of SS, TOC, TN, Pb, Zn, PAHs concentrations and runoff flow rate of July 25, 2000

3.2.3.3 累積負荷量の算出

本調査で得られた流出水量の実測値及び測定された各項目の濃度を基に、以下の式により汚濁負荷量を算出した。

$$\text{累積汚濁負荷量 [mg m}^{-2}\text{]} = \frac{1}{A} \int C(t)Q(t)dt$$

ここで、 A は集水面積 ($1,082\text{m}^2$)、 $C(t)$ はその時点での物質の濃度、 $Q(t)$ はその時点での流出水量を表す。これにより算出した各項目の累積負荷量を Table 3-3 に示す。

Table 3-3 Summary of cumulative runoff pollutant load [mg m^{-2}] of all runoff events

Event date	24/May/99	6/Jun/99	17/Jun/99	18/Jul/99	7/Oct/99	9/Jun/00	25/Jul/00	8/Sep/00
SS	437	75	291	216	596	520	495	637
TOC	334	172	89	295	509	516	629	686
T-N	99.4	28.8	18.6	56.6	84.2	44.8	83.5	61.4
T-P	0.99	0.30	1.00	0.44	3.97	0.71	1.50	1.60
Al	10.31	2.43	4.45	7.38	14.91	16.41	10.83	23.32
Cd	0.030	0.000	0.002	0.001	0.018	0.000	0.001	0.001
Cr	0.094	0.004	0.047	0.054	0.082	0.054	0.061	0.155
Cu	0.763	0.227	0.243	0.556	0.987	0.474	0.557	0.829
Fe	21.51	4.46	8.22	15.39	32.83	28.87	20.14	37.30
Mn	0.802	0.227	0.257	0.816	0.813	0.981	1.010	1.305
Ni	0.044	0.004	0.018	0.057	0.152	0.019	0.071	0.064
Pb	0.379	0.022	0.138	0.183	0.964	0.152	0.195	0.393
V	—	—	0.006	0.027	0.035	0.033	0.063	0.067
Zn	7.10	1.53	2.37	6.28	9.82	4.76	6.81	6.77
PAHs	4.14×10^{-3}	1.37×10^{-3}	2.63×10^{-3}	5.97×10^{-3}	21.5×10^{-3}	9.33×10^{-3}	5.14×10^{-3}	6.24×10^{-3}

調査終了までに流出した累積負荷量は、ほとんどの項目で1999年10月7日あるいは2000年9月8日の調査時に最大値を示したが、先行晴天日数はそれぞれ3日、8日と他の調査日に比べて小さかった。このように、累積負荷量は先行晴天日数の大きい、すなわち堆積量が多いと考えられるときに必ずしも大きいわけではなく、累加流出高や平均流出強度の影響を受けていたと考えられた。金属については、主成分はFeとAlであり、次いでZn, Mn, Cu, Pbの順であった。Cdは殆ど検出されなかったため、負荷量としては非常に小さな値をとった。

Table 3-4 に、2000 年度における累積汚濁負荷量から算出した粒径区分別の存在割合（平均値）を示す。これより、TOC 及び T-N の流出負荷量は、大半が溶存態であったことを示しており、1999 年度も溶存態の割合の平均はそれぞれ 75.6%、58.6%と高かった。T-P は流出負荷量の約半分が溶存態であった。

金属は ICP 発光分析装置で測定したため、濃度の低かった Cd, Ni, Cr, V の数値が妥当であるとは言い難いが、金属で溶存態の割合の高かったものは Zn, Mn, Cu, Ni であった。第2章では金属のうち溶存性のものは Ni だけであると述べたが、今回は排水を採水してすぐにろ過したため、今回の方が妥当な結果であったと考えられる。Ni については、6月9日の調査における流出水濃度はきわめて小さく溶存態濃度は定量限界以下であり、この結果が反映されているが、9月8日の算出結果では溶存態の割合は74.3%あった。

一方、金属のうち Fe, Al, Pb, Cr と、PAHs の負荷量は 90%以上が懸濁態として流出しており、そのうち微粒子の割合が最も高かった。SS についても微粒子の割合が高く、その負荷量は全体の約 2/3 を占めていた。

Table 3-4 Percent of cumulative load in every particle size

Classification	Dissolved	Fine	Middle	Coarse
Particle size [μ m]	d<0.5	0.5<d<75	75<d<425	425<d<2000
SS	—	64.1	14.1	21.7
TOC	71.8	13.2	4.6	10.4
T-N	79.8	7.4	6.2	6.6
T-P	52.9	21.0	12.1	13.9
Al	9.3	57.4	16.3	17.0
Cd	0.0	36.2	11.2	52.6
Cr	0.3	38.5	34.9	26.3
Cu	36.8	31.7	8.7	22.9
Fe	6.3	66.4	10.2	17.0
Mn	41.9	34.1	12.8	11.2
Ni	30.9	20.8	13.9	34.4
Pb	6.4	46.9	21.7	25.1
V	32.4	40.8	11.7	15.1
Zn	41.5	27.3	16.0	15.2
PAHs	4.0	58.1	21.0	17.0

3.2.3.4 累積負荷流出曲線

累積負荷曲線は, 累加流出高比に対して累積負荷量比をプロットして得られ, 曲線の最初の傾きが 45° より大きいものがファーストフラッシュと定められる⁶⁾。Figure 3-3 に 1999 年 7 月 18 日および 2000 年 6 月 9 日の降雨時における累積負荷曲線を示す。1999 年 7 月 18 日に比べて 2000 年 6 月 9 日の方が降雨初期の傾きが大きい, 2000 年 6 月 9 日では負荷量の多くが降雨初期に流出していたことを表している。得られた曲線の傾きより, 2000 年 6 月 9 日の方がファーストフラッシュの程度が大きかったことを示している。SS のほか

PAHs, Fe, T-Pは懸濁態の割合が高く、これらの項目でその傾向が顕著であった。しかし溶存態の割合が最も高かったT-Nでは、傾きに大差はなかった。両調査日とも降雨継続時間、先行晴天日数はそれぞれ2時間、5日であったが、累加流出高と平均流出強度は1999年7月18日ではそれぞれ 6.5mm hr^{-1} および 3.2mm hr^{-1} 、2000年6月9日ではそれぞれ 13.7mm hr^{-1} および 6.9mm hr^{-1} であり、後者の方が強い降雨であったことを示している。よって懸濁態成分は降雨の強い方が流出しやすく、またT-Nは降雨の状態に関係なく流出することが示唆された。

全降雨流出におけるSS, TOC, T-N, Fe, Zn, PAHsの累積負荷曲線をFigure 3-4に示す。SS, Fe, PAHsはいずれの降雨においても明らかにファーストフラッシュを示していた。T-Nを除いて降雨日によってファーストフラッシュの程度が大きく異なっていたが、降雨の強さに依存するわけではなかった。平均流出強度が最も大きかった2000年9月8日の傾きが最も小さく、降雨強度が大きいほどファーストフラッシュが強く起こるというLeeらの報告⁷⁾と異なっていた。ファーストフラッシュ現象の解明は今後の課題である。

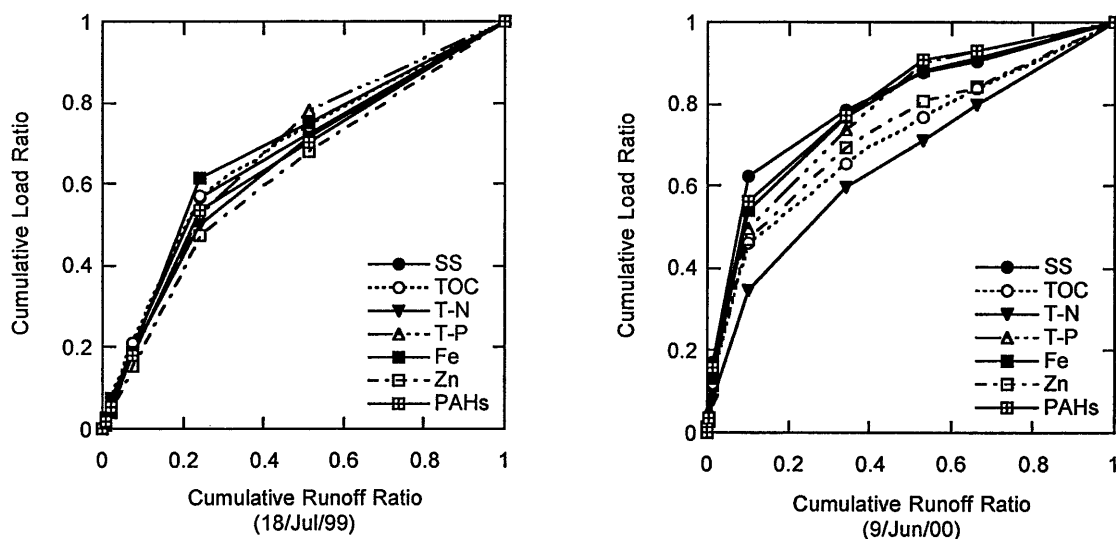


Figure 3-3 Cumulative curves of constituents for the events of July 18, 1999 and June 9, 2000

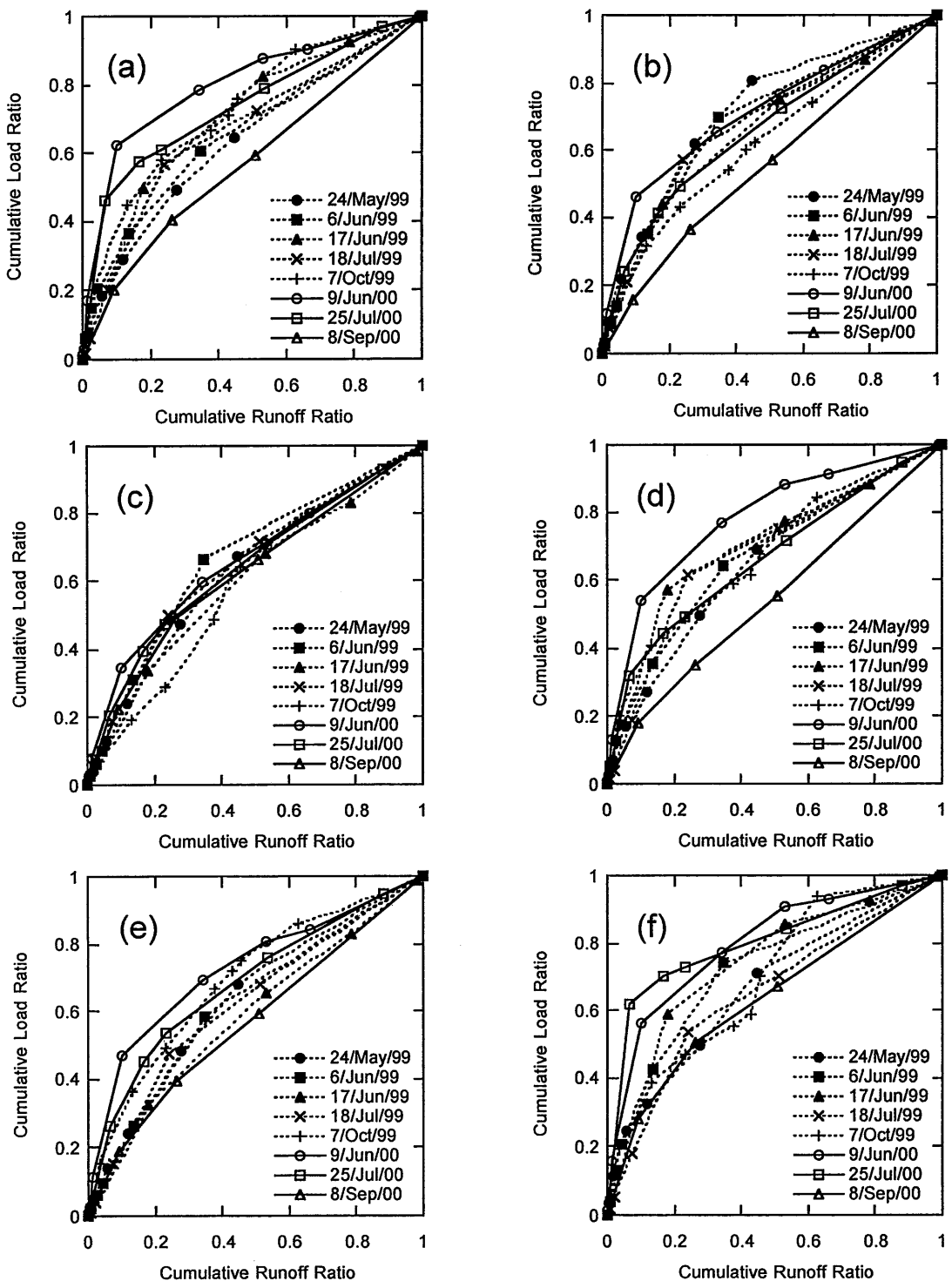


Figure 3-4 Cumulative curves of (a) SS, (b) TOC, (c) T-N, (d) Fe, (e) Zn and (f) PAHs

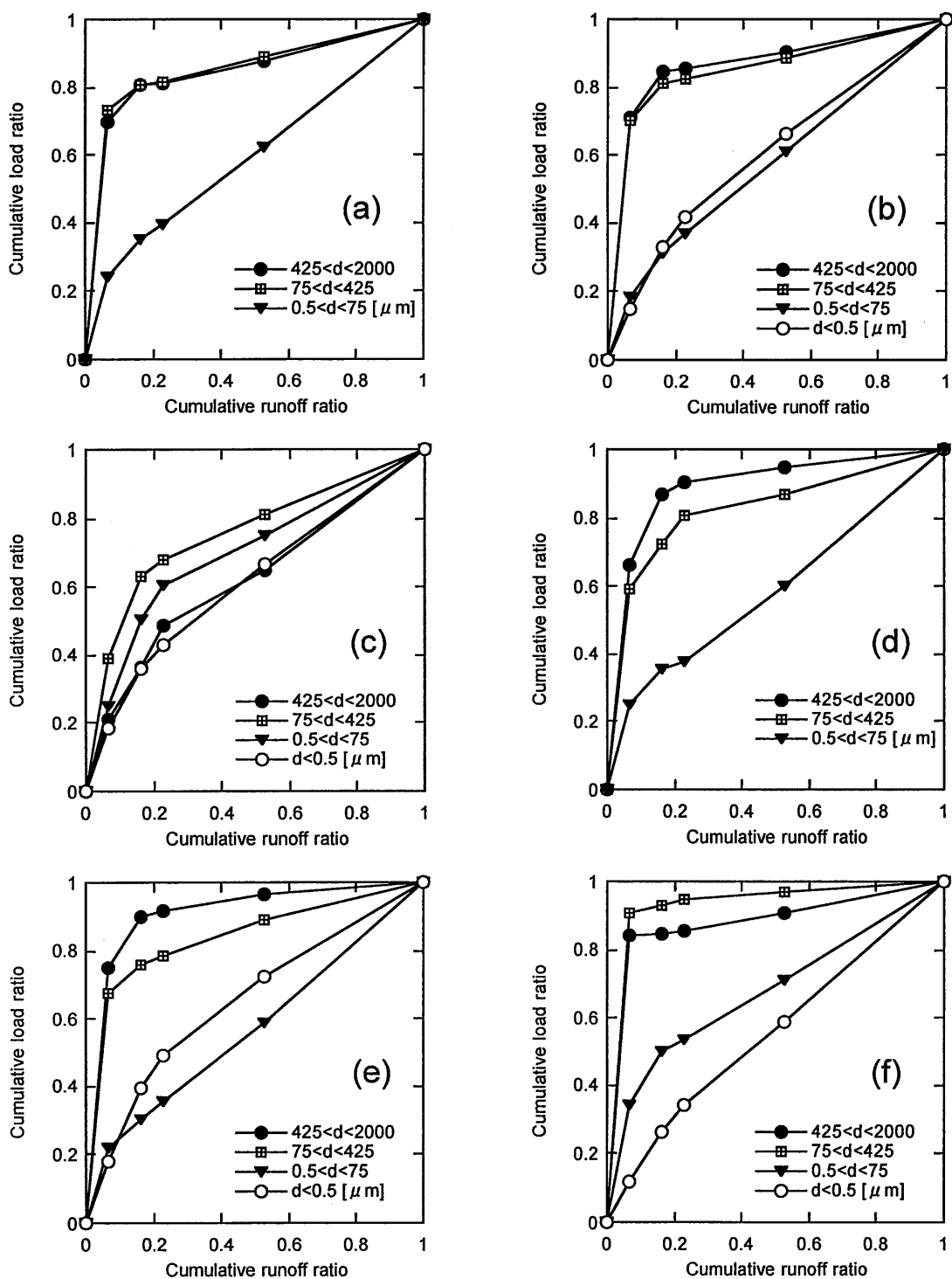


Figure 3-5 Cumulative curves of (a) SS, (b) TOC, (c) T-N, (d) Pb, (e) Zn and (f) PAHs with different particle sizes in July 25, 2000. Dissolved lead was not detected in this event.

Figure 3-5 に SS, TOC, T-N, Pb, Zn, PAHs の粒径ごとの累積負荷流出曲線 (2000 年 7 月 25 日) を示す。これらより, T-N を除いて粗粒子及び細粒子は負荷量の大半が降雨初期に流出していたことが示されている。これに対し, 微粒子は初期流出の度合いは粗粒子・細粒子よりも小さく, 溶存態は降雨終了時までほぼ一定で流出する傾向が認められた。

降雨初期の流出 (ファーストフラッシュ) は高汚濁負荷であり, その対策が求められている^{8,9)}。流出する汚濁負荷を処理するにあたって, ろ過処理は懸濁態のうち粗粒子及び細粒子については流出初期だけでも効果的であるが, 懸濁態割合の大きい成分でも微粒子の割合が大きく, また有機物や T-N, T-P といった重要な汚濁因子は溶存態の割合が大きいため, 流出負荷削減のためにはろ過だけでは不十分であり, 流出期間を通して適切な処理を行う必要があると考えられる。

3.2.4 汚濁負荷原単位の算出

道路排水における汚濁負荷の流出特性を把握するためには, 汚濁負荷原単位を求めることが重要である。ここでは以下に示す既存の式¹⁰⁾を用いて算出した。

$$\text{道路負荷原単位 [kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}] = \frac{\text{年間降雨回数}}{\text{調査回数}} \times \sum \frac{\text{道路流出負荷量 [g]}}{\text{道路面積 [ha]}} \times 10^{-3}$$

ここで, 汚濁負荷原単位を算出する際に, 汚濁物質の大半が流出したと考えられた降雨量 5mm 以上のときを対象とした。年間降雨回数については, 大阪府気象年報より 1997~1999 年の 3 年間平均で 5mm 以上の降雨は 65 回であり, 調査回数は 8 回のうち降雨量の小さかった 1999 年 6 月 6 日と同年 6 月 17 日を除いた 6 回とした。

Table 3-5 に原単位の算出結果を示す。また, Table 3-6 に SS, 有機物, T-N, T-P についての原単位の文献値との比較を示す。文献において有機物の指標としては COD が多く用いられているため, COD と比較するべく, Table 3-6 では TOC を理論的に酸素濃度換算した値を併記した。

Table 3-6 より, SS 及び T-P については, 文献値と比較して大きな違いはみられなかったが, TOC 及び T-N については今回の算出値の方が大きかった。

Table 3-5 Basic unit for pollutant load

Basic unit for pollutant load [kg ha ⁻¹ year ⁻¹]	
SS	314
TOC	321.6
T-N	46.6
T-P	1.00
Al	9.01
Cd	0.005
Cr	0.054
Cu	0.451
Fe	16.9
Mn	0.620
Ni	0.044
Pb	0.245
V	0.029
Zn	4.50
PAHs	5.66×10^{-3}

Table 3-6 Comparison of basic units for pollutant load between this study and the other studies

	This study		Tokyo metropolitan area ¹¹⁾	Urban area of domestic 6 cities ¹²⁾	Average of urban area by the specified 9 lakes ¹³⁾	Urban area in Europe ¹⁴⁾	Urban area in USA ¹⁴⁾
	Total	Dissolved					
SS	314.2	—		49～2390		40～2300	429
TOC	321.6	239.7					
TOC(as O ₂)	857.6	639.3					
COD			102.6	23.8～378	47.3	170～700 ^{*)}	589 ^{*)}
T-N	46.6	31.1	25.0	5.25～34.2	12.2		6.39
T-P	1.00	0.50	0.89	0.54～6.5	0.67		1.12

^{*)} COD by K₂Cr₂O₇

わが国では有機物の指標として広く COD (100℃における酸性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量, 本文中の COD は全てこれを指す) が採用されているが, COD は不完全な酸化による値であり¹⁵⁾, 大阪市内河川水の測定事例¹⁶⁾では TOC の約 33%の有機炭素が酸化されたに過ぎないと報告されている。これに対し, 重クロム酸カリウムによる酸素消費量は, ほぼ完全に酸化された有機物量を示すといわれている¹⁵⁾。本調査結果では, 酸素換算 TOC 原単位は, 過マンガン酸カリウム法による COD の 3 倍を超えており, また重クロム酸カリウムによる酸素消費量による文献値よりも高い値を示していた。本研究では, 調査対象とした高速道路は高架の自動車専用道路であり, 自動車走行以外の影響を受けにくいと考えられることから, 自動車走行に由来する TOC 負荷は他の汚染源に比べて相当高いと考えられる。

また、都市域における Zn の汚濁負荷原単位は $0.06 \sim 2.0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ であり¹⁴⁾、本調査結果の方が $4.5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ と高い値を示した。Zn は自動車タイヤに添加剤として含まれており¹⁷⁾、このことから道路排水負荷は自動車の影響を強く受けていると考えられる。

3.2.5 まとめ

1999～2000 年度の 8 回の降雨について、都市高速道路流出水を分析し、汚濁負荷量と汚濁負荷原単位を算出した結果、以下の知見が得られた。

(1) TOC 及び T-N は負荷量の大半が、T-P は負荷量の約半分が溶存態として流出していた。

(2) 金属については、Fe, Al, Pb, Cr は負荷量の 90%以上が懸濁態として流出していたが、Zn, Mn, Cu, Ni は逆に溶存態の割合が高かった。

(3) SS および懸濁態の割合の高かった金属 (Fe, Al, Pb, Cr) 及び PAHs は、粒径区分別では微粒子 ($0.5 \sim 75 \mu\text{m}$) の割合が最も高かった。

(4) 粗粒子 ($425 \mu\text{m} \sim 2\text{mm}$) の流出には 1.4 mm hour^{-1} 以上の流出強度が必要であり、流出開始後はその負荷量の大半は速やかに流出していた。

(5) 初期流出水をろ過処理する場合、粗粒子及び細粒子には有効と考えられるが、負荷量の多くは溶存態であるため、負荷量削減のためには流出期間を通して適切な処理を行う必要があると考えられる。

(6) 汚濁負荷原単位を算出した結果、都市高速道路から発生するでは TOC, T-N, Zn の負荷は、都市域の他の汚濁源よりも高かった。

3.3 都市道路における重金属等の流出に関する影響因子

3.3.1 影響因子の選出

前節では、累積負荷量は先行晴天日数の大きい、すなわち堆積量が多いと考えられるときに必ずしも大きいわけではなく、累加流出高や平均流出強度の影響を受けていたと考えられた。一方、道路排水の汚濁負荷は路面に堆積しており、清掃によりそれを除去することで負荷が削減できるとの報告¹⁸⁾もある。

Drapper ら¹⁹⁾は無降雨期間が汚染物質の濃度に対し統計的に有意であると報告しているが、Deletic²⁰⁾は先行無降雨期間は関係なくごく限られた降雨でしか初期流出は起こらないと報告している。また、最大降雨強度、降雨継続時間、先行無降雨期間が重要である²¹⁾と Gupta らが報告しているように、流出負荷の影響因子は研究者によって異なっており、どの因子が最も影響するのかが明らかにされていない。

本節では汚濁負荷の流出がどのような因子に影響されるかを調べるために、1999～2000年の8調査における降雨ごとの累積汚濁負荷量と各因子の相関分析を行った。選んだ因子は、累加流出高、平均流出強度、先行晴天日数、晴天時自動車通過台数である。ここで、累加流出高および平均流出強度は流出に影響する因子、先行晴天日数および晴天時自動車通過台数は流出前の堆積負荷に影響する因子である。Table 3-1 よりこれら4因子の内部相関をとると、先行晴天日数と晴天時自動車通過台数の相関係数(R^2)は0.999であったが、累加流出高と平均流出強度、累加流出高と先行晴天日数、および平均流出強度と先行晴天日数の R^2 はそれぞれ0.403、0.241 および0.129 と小さく、特にこれら3因子はそれぞれ独立していると考えられた。なお、累加流出高については降雨の継続時間によって流出負荷量の算出結果が異なるため、試料採取時間ごとの累加流出高と累積負荷量との相関関係を検討した。また、先行晴天日数および晴天時自動車通過台数については、流出条件を揃えるため単位流出高あたりの累積汚濁負荷量との相関関係を検討した。

3.3.2 結果および考察

Figure 3-6 に累加流出高と SS, T-N および Pb の累積負荷量との関係を示す。T-N より SS との相関が高く、Pb ではきわめて良好な相関関係が得られた。平均流出強度とこれら3項目の累積負荷量との関係を Figure 3-7 に示すが、累加流出高と同様に SS, Pb と比較的強い相関が認められ、T-N は相関関係を示さなかった。また、Figure 3-8, Figure 3-9 にそれぞれ先行晴天日数、晴天時自動車通過台数とこれら3項目の累積負荷量との関係を示すが、累加流出高および平均流出強度と異なり、T-N で比較的強い相関が認められ、SS, Pb とは相関関係を示さなかった。

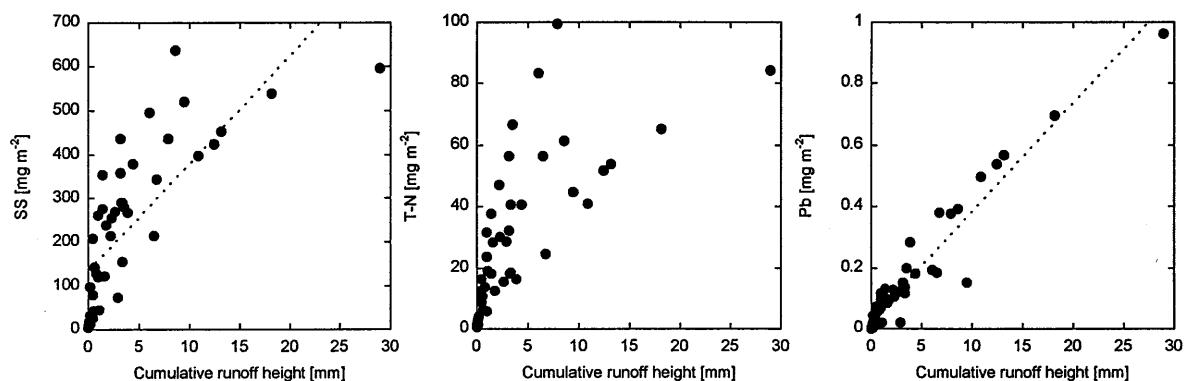


Figure 3-6 Correlations between cumulative runoff height and SS, T-N, Pb load

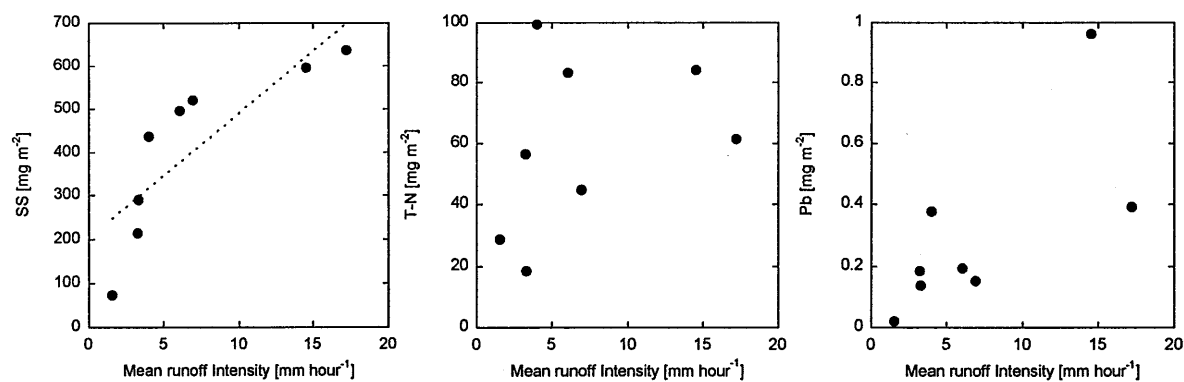


Figure 3-7 Correlations between mean runoff intensity and SS, T-N, Pb load

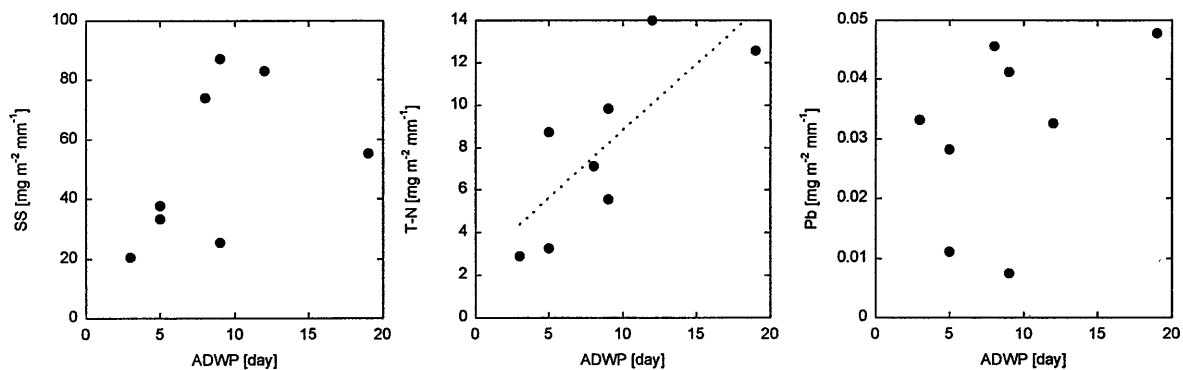


Figure 3-8 Correlations between antecedent dry weather period (ADWP) and SS, T-N, Pb load

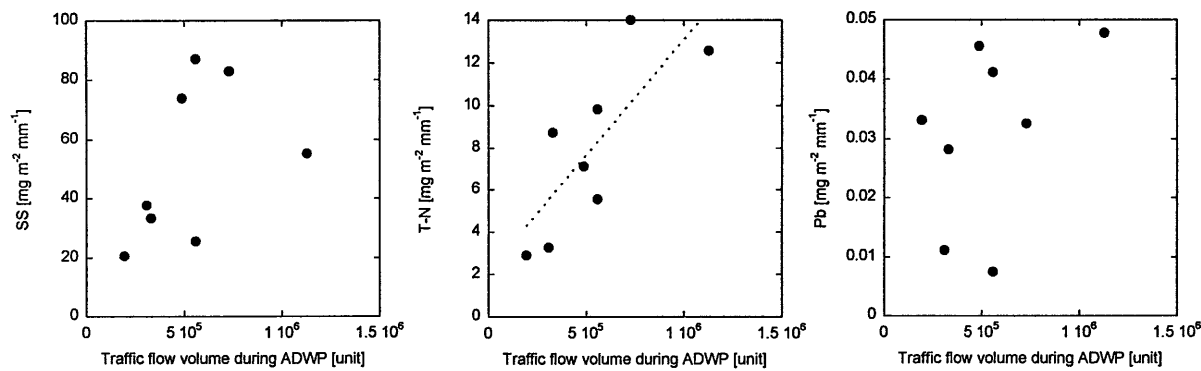


Figure 3-9 Correlations between traffic flow volume and SS, T-N, Pb load

このような相関関係を全項目について調べた結果を Table 3-7 に示す。累加流出高と平均流出強度は Fe など懸濁態で負荷が流出する項目と強い相関を示しており、これら 2 つの因子は懸濁態成分の流出に影響していると考えられた。これに対し、先行晴天日数及び晴天時自動車通過台数は T-N のみ相関が認められ、このことから T-N の負荷量は主に自動車から排出されてすぐに流出していたと考えられた。

Table 3-7 Coefficients of correlation (R^2) between cumulative pollutant load of each constituent and factors influencing load runoff (n=8)

Constituents of pollutant	Factors influencing diffusion of pollutant loads in highway runoff			
	Cumulative runoff height	Event mean runoff intensity	Antecedent dry weather period (ADWP)	Traffic flow volume during ADWP
SS	0.577	0.693	0.205	0.207
TOC	0.416	0.567	0.102	0.104
T-N	0.507	0.119	0.601	0.616
T-P	0.894	0.522	0.073	0.076
Al	0.494	0.783	0.067	0.065
Cd	0.388	0.005	0.619	0.609
Cr	0.428	0.646	0.162	0.162
Cu	0.751	0.596	0.450	0.465
Fe	0.626	0.795	0.139	0.138
Mn	0.352	0.471	0.140	0.145
Ni	0.895	0.448	0.036	0.040
Pb	0.922	0.506	0.200	0.199
V	0.189	0.351	0.000	0.000
Zn	0.756	0.415	0.312	0.327
PAHs	0.863	0.410	0.183	0.175

3.3.3 まとめ

1999年から2000年にかけて8回調査を行った道路排水の累積汚濁負荷量と、累加流出高、平均流出強度、先行晴天日数、晴天時自動車通過台数との相関関係を検討した結果、懸濁態の汚濁負荷は累加流出高及び平均流出強度との相関は認められたが、先行晴天日数及び自動車通過台数との相関は認められなかった。後者の因子はT-Nとのみ相関関係が認められ、窒素負荷は自動車からの排出に即、起因していたことが示唆された。

3.4 まとめ

本章では、都市高速道路の雨天時流出水において、各汚濁成分の負荷量を粒径区分別に測定し、その流出特性を明らかにすることを試みた。さらに、汚濁負荷原単位を算出するとともに、汚濁負荷の流出に影響する因子について検討した。

TOC及びT-Nは負荷量の大半が、T-Pは負荷量の約半分が溶存態として流出しており、金属については、Fe、Al、Pb、Crは負荷量の90%以上が懸濁態として流出していたが、Zn、Mn、Cu、Niは逆に溶存態の割合が高かった。SSおよび懸濁態の割合の高かった金属（Fe、Al、Pb、Cr）及びPAHsは、粒径区分別では微粒子（0.5～75 μm ）の割合が最も高かった。

また、粗粒子の流出には1.4 mm hour⁻¹以上の流出強度が必要であり、流出開始後はその負荷量の大半は速やかに流出していた。初期流出水をろ過処理する場合、粗粒子及び細粒子には有効と考えられるが、負荷量の多くは溶存態であるため、負荷量削減のためには流出期間を通して適切な処理を行う必要があると考えられた。

汚濁負荷原単位を算出した結果、都市高速道路から発生する排水ではTOC、T-N、Znの負荷は、都市域の他の汚濁源よりも高かった。

道路排水の累積汚濁負荷量と、累加流出高、平均流出強度、先行晴天日数、晴天時自動車通過台数との相関関係を検討した結果、懸濁態の汚濁負荷は累加流出高及び平均流出強度との相関は認められたが、先行晴天日数及び自動車通過台数との相関は認められなかった。後者の因子はT-Nとのみ相関関係が認められ、窒素負荷は自動車からの排出に起因していたことが示唆された。

第3章参考文献

- 1) Shinya, M., Tsuchinaga, T., Kitano, M. Yamada, Y., Ishikawa, M. (2000) Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 42(7-8), 201-208.
- 2) Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. (1997) Characterization of solid and metal element distributions in urban highway stormwater. *Wat. Sci. Technol.*, 36(8/9), 155-160.
- 3) Hoffman, E. J., Mills, G. L., Latimer, J. S., Quinn, J. G. (1984) Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 580-587.
- 4) Robien, A., Striebel, T. Herrmann, R. (1997) Modeling of dissolved and particle-bound pollutants in urban street runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 36(8/9), 77-82.
- 5) 小野芳朗, 岡村秀雄, 河原長美, 青山勲, 小田美光 (1999) 雨天時路面排水中塵埃の遺伝毒性・生体毒性評価. 水環境学会誌, 22, 561-567.
- 6) Geiger, W. (1987) Flushing effects in combined sewer systems. *Proc. 4th Int. Conf. on Urban Storm Drainage, Lausanne, Switzerland*, pp.40-46.
- 7) Lee, J. H., Bang, K. W. (2000) Characterization of urban stormwater runoff. *Wat. Res.*, 34, 1773-1780.
- 8) 田中宏明, 榊原隆 (1997) 下水道における非点源汚染対策. 水環境学会誌, 20, 821-825.
- 9) Deletic, A. (1998) The first flush load of urban surface runoff. *Wat. Res.*, 32, 2462-2470.
- 10) 和田安彦 (1990) ノンポイント汚染源のモデル解析, pp147-149, 技報堂出版.
- 11) 酒井彰, 田中和博, 住山真 (1997) ノンポイントソース流出水の水質特性及び汚濁負荷流出モデル解析. 下水道協会誌論文集, 34(413), 12-25.
- 12) 森明寛, 藤田紀子, 稲村正博, 藤井宣人, 松本範夫 (1999) 市街地汚濁負荷原単位調査について. 鳥取県衛生研究所報, 39, 58-61.

- 13) 山本哲也, 栗田初美 (2000) 面源負荷の流出特性と原単位設定に関わる諸問題. 茨城県公害技術センター研究報告, 10, 35-43.
- 14) 和田安彦 (1990) ノンポイント汚染源のモデル解析, pp84-86, 技報堂出版.
- 15) 芳倉太郎, 福永勲, 小田国雄, 宇野源太 (1979) 有機汚濁指標の現状と動向—BOD, COD, TOC, TOD について—. 水処理技術, 20(1), 3-21.
- 16) 新矢将尚, 鶴保謙四郎, 北野雅昭, 土永恒彌 (2002) 1990 年代における大阪市内河川水質の変遷. 用水と廃水, 44, 367-373.
- 17) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2005) 鉱物資源マテリアル・フロー2005, pp 11-12, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構.
(http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material/2005/mineral_resource.pdf)
- 18) 徳永法夫, 西村昴, 日野泰雄, 尾松豪紀 (1998) 道路排水と道路構造物の汚れに関する研究. 資源環境対策, 34, 1263-1268.
- 19) Drapper, D., Tomlinson, R., Williams, P. (2000) Pollutant concentrations in road runoff: Queensland case study. *J. Environ. Eng.*, 126, 313-320.
- 20) Deletic, A. (1998) The first flush load of urban surface runoff. *Wat. Res.*, 32, 2462-2470.
- 21) Gupta, K., Saul, A. J. (1996) Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Wat. Res.*, 30, 1244-1252.

第4章 同位体比分析による都市道路排水における鉛の挙動に関する研究

4.1 はじめに

第2章および第3章で、都市道路排水による重金属負荷の実態と流出挙動を明らかにしてきた。主要な重金属負荷は鉄とアルミニウム、次いで亜鉛であったが、有害金属（Pb, Cd, Cr）の中では鉛の負荷が最も大きかった。鉛汚染は世界中の至る所で起こっており、人体に悪影響を与えかねない問題である¹⁾。鉛の排出源としては、鉱山、精錬所、石炭燃焼、廃棄物の焼却、ガソリン添加剤などが考えられ、これらからの排出量は自然起源をはるかに上回っている²⁾。したがって、本研究において本章以降は鉛に着目し、その発生起源を探ることを目的としている。

鉛の排出源を探る試みは、鉛汚染の対策を講じるために必要であり、その手法としては、濃縮係数（enrichment factor）法³⁾やCMB（chemical mass balance）法⁴⁾がある。いずれも相対的に鉛汚染の程度を評価しているに過ぎず、基準となる元素が人為汚染を受けていたり、成分組成が正しく分析されていなければ、誤った結果が導出されかねない。さらに鉛単独では評価できず、鉛そのものが排出される場合には対応できない。

1.3.1 で述べたように、鉛には4種の安定同位体（ ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb ）が存在するが、それらのうち ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb は時間とともにその存在量が増加している。これは、 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb がそれぞれ ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th からの放射性壊変の最終生成物として時間とともに付け加わっているからである。その概略を Figure 4-1 に示すが、 ^{238}U から ^{206}Pb , ^{235}U から ^{207}Pb , ^{232}Th から ^{208}Pb までの壊変系列は、それぞれウラン系列、アクチニウム系列、トリウム系列と呼ばれ、 α 壊変をそれぞれ 8, 7, 6 回と β 壊変をそれぞれ 6, 4, 4 回行う⁵⁾。この速度は、U, Th の壊変定数とその存在量に依存しており、地球が誕生してから非常にゆっくりした速度でその存在量を変化させ続けていることになる。つまり、場所によって U, Th, Pb の相対的な量が異なるため、岩石や化石燃料中の鉛の同位体組成は場所によって異なる値を示すようになる。したがって、

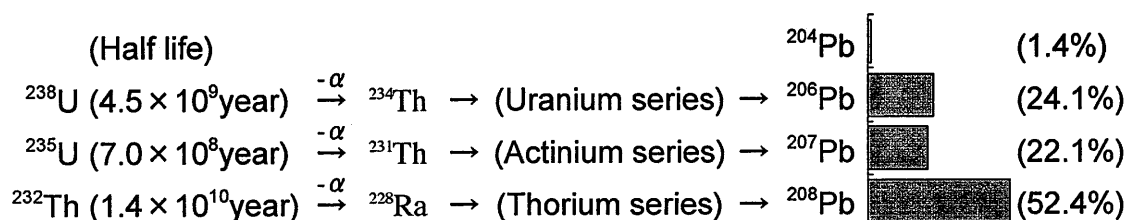


Figure 4-1 Formation of stable lead isotopes

鉛同位体比は地球表層における物質循環を議論する上での有用なトレーサーとして利用でき、また地質学的試料についてはその形成の起源を知るための年代測定にも応用できる⁶⁾。

その手段としては鉛同位体比が用いられ、地球化学分野では非放射性の ^{204}Pb を基準にし、横軸に $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、縦軸に $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ をプロットするというやり方が基本である。各同位体の存在量は

$$^{206}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb})_0 + ^{238}\text{U} \left(e^{^{238}\lambda t_0} - e^{^{238}\lambda t} \right)$$

$$\text{壊変定数 } ^{238}\lambda = 1.537 \times 10^{-10} \text{ year}^{-1}$$

$$^{207}\text{Pb} = (^{207}\text{Pb})_0 + ^{235}\text{U} \left(e^{^{235}\lambda t_0} - e^{^{235}\lambda t} \right)$$

$$\text{壊変定数 } ^{235}\lambda = 9.722 \times 10^{-10} \text{ year}^{-1}$$

$$^{208}\text{Pb} = (^{208}\text{Pb})_0 + ^{232}\text{Th} \left(e^{^{232}\lambda t_0} - e^{^{232}\lambda t} \right)$$

$$\text{壊変定数 } ^{232}\lambda = 4.99 \times 10^{-11} \text{ year}^{-1}$$

で表され、一方 ^{204}Pb は変化がないので、これとの比を考え $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = \mu$,
 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = \kappa$, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.8$ と置き換えて、

$$\begin{aligned}\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu(e^{^{238}\lambda_0} - e^{^{238}\lambda_t}) \\ \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{\mu(e^{^{235}\lambda_0} - e^{^{235}\lambda_t})}{137.8} \\ \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu\kappa(e^{^{232}\lambda_0} - e^{^{232}\lambda_t})\end{aligned}$$

と表される⁷⁾。ここで、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ を横軸に、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ を縦軸にプロットすると、Figure 4-2 に示す鉛成長曲線が得られる。初期の U と Pb の比率 ($=\mu$) は地域によって異なるため、 μ が異なれば鉛成長曲線も異なり、時間が同じ地点 (現在) でプロットすれば、同じ直線上に並ぶことになる。この直線をアイソクロンという。このプロット位置が鉛産地に固有であり、発生起源情報となる。

Figure 4-1 から分かるように ^{204}Pb の存在割合は小さいため、鉛同位体比測定では精度が重視される。しかし環境分野では、精度よりも測定のしやすさを重視して、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の比を用いるのが一般的である。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を横軸に、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を縦軸にした場合も同様の鉛成長曲線が得られるが、この場合は μ とともに κ も関与するので、アイソクロンは幅をもった直線になる。

このように、同位体比分析を用いると鉛の発生起源の追跡が可能となり、大気汚染関連分野では石炭や石油の燃焼⁸⁾、自動車排ガス中のアルキル鉛化合物⁹⁾に発生源を認める報告がなされている。本章では道路排水に対し鉛同位体比分析を適用すべく測定条件の詳細な検討を行い、実試料へ適用して、同位体比からみた道路排水中の鉛の挙動解析を行った結果について報告する。

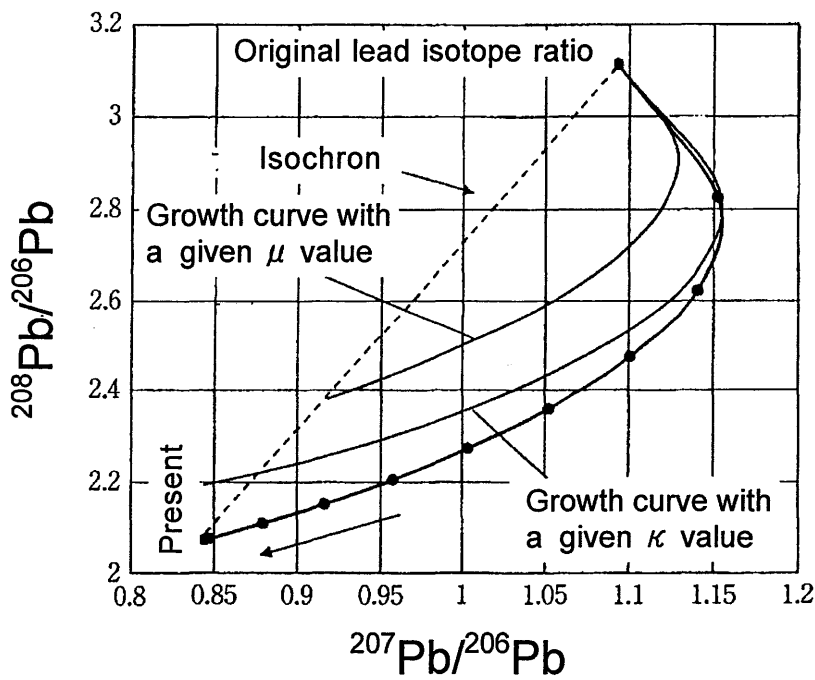
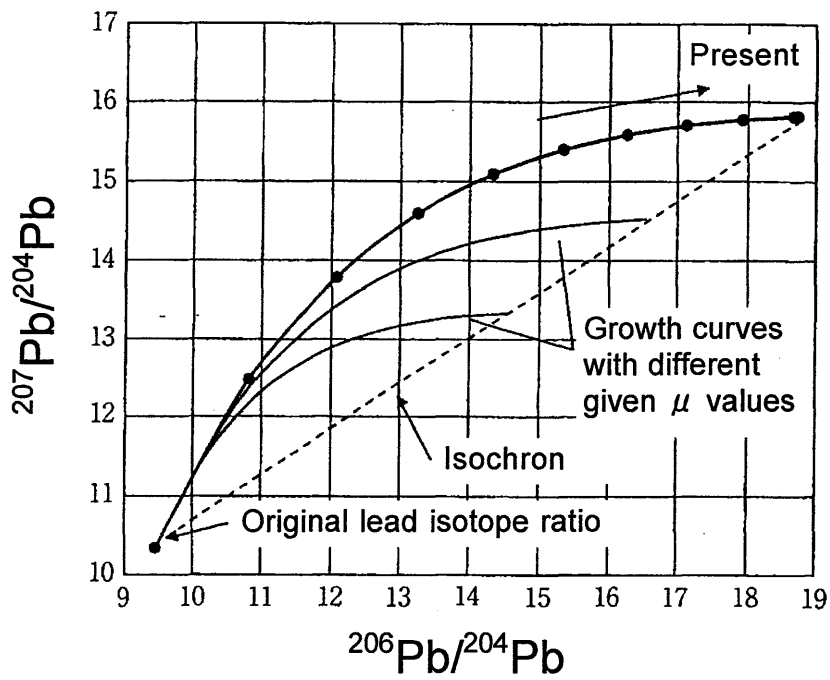


Figure 4-2 Models of lead growth curves⁷⁾

4.2 四重極型 ICP-MS を用いた鉛同位体比分析方法の検討

4.2.1 概説

鉛同位体組成を識別するには、測定の精度が重要になる。このため、従来、鉛同位体比分析には表面電離型質量分析計（TIMS）が用いられてきた。しかし、TIMS では試料から鉛だけを分離する必要があり煩雑な操作が必要である上に、分析にも多くの時間を要するため、多くの試料を分析するのには不向きである。

一方、ICP 質量分析計（ICP-MS）では試料を溶液のまま導入できるため、多数の試料を短時間で分析可能である。但し、四重極型 ICP-MS ではイオン強度を質量数毎に順次計測するので、試料のエアロゾル導入の変動やプラズマの高周波出力レベルの変動などにより精度が制限され、また質量分別効果の補正（mass bias correction）や検出器の不感時間（dead time）の補正が必要となる¹⁰⁾。これに対し、近年開発されたマルチコレクタータイプの二重収束型 ICP-MS ではイオン強度を同時計測することでこれらの短所が克服され、かつ高分解能であるため、精度も TIMS 並みになっているが、非常に高価である。

四重極型 ICP-MS は精度が TIMS より悪く、マトリックスによる干渉も受けやすいが、操作は容易で比較的安価であり、汎用の四重極型 ICP-MS で信頼できる鉛同位体比分析が可能になれば、鉛発生源の追跡に非常に有効であると考ええる。よって、本研究では鉛同位体比分析には四重極型 ICP-MS を用いることとし、ここではその最適な測定条件を検討し、マトリックスによる影響、および装置の限界を調べた。

4.2.2 測定条件の検討

4.2.2.1 装置および試薬

測定に使用した装置は、横河アナリティカルシステムズ製四重極型 ICP-MS HP4500 である。試料導入はペリスタルティックポンプにより行った。鉛の測定質量数（ m/z ）は 204, 206, 207, 208 であり、これらの計測数から 206/204, 207/206, 208/206 の比を算出した。

鉛同位体標準は、NIST（National Institute of Standards and Technology, USA）

の SRM981 を硝酸 (1+1) あるいは塩酸 (1+1) に溶解し、適宜希釈して測定用試料とした。使用した硝酸および塩酸は、それぞれ関東化学製、キシダ化学製の有害金属測定用を用いた。希釈には、石英製二段蒸留水製造装置 (ヤマト科学製 WF-12) で精製した水を用いた。マトリックスの影響を調べるために用いた各元素は、Al, Fe は SPEX 製 1000 mg L^{-1} 標準液から、Ca, K, Mg, Na は Merck 製 10000 mg L^{-1} 標準液から調製した。

4.2.2.2 ICP-MS 測定における最適条件の設定

ICP-MS の測定条件は同位体比の測定精度に関わってくるが、プラズマガス流量や質量分離部のイオンレンズ電圧などは機器の自動校正により決定されるので、ここではプラズマ出力 (RF power)、検出器における滞留時間 (dwell time)、測定繰り返し回数について検討した。なお、試料のメモリー効果を除去するために、各試料測定後には 5 分間 3%-HNO₃ を導入して洗浄した。

プラズマ出力は大きいほどイオン化されやすくなり感度は増大するが、大きすぎると二価イオンや分子イオンが生成されやすくなり測定に影響を及ぼす。プラズマ出力を 1.2, 1.3, 1.4kW に変えて鉛同位体比測定を行ったが、この程度のプラズマ出力の違いでは測定結果に差は見られず、以後の測定には通常測定における最適条件¹¹⁾である 1.35kW に設定した。

滞留時間は質量分析計の走査パラメータであり、ここでは滞留時間を 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5sec に変化させて 10 回の繰り返し測定を行った場合を比較した¹²⁾。原理的には質量分析計を早く走査すればするほど、それぞれの m/z を同時に検出していることに近くなるので精度の向上が期待できるが、0.1sec では存在比の小さい ²⁰⁴Pb のみならず、²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb も安定した信号強度が得られず、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb の相対標準偏差 (RSD) は大きくなり、精度の高い測定値が得られなかった。これには試料導入部のペリスタルティックポンプの脈動が要因として考えられる。逆に滞留時間が 0.7sec 以上になると、存在比の大きい ²⁰⁸Pb の信号強度が不安定になったため、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb の精度が悪くなった。3 種の同位体比の測定精度が高かったのは、滞留時間が 0.5sec のときであり、以後この値に設定した。

測定繰り返し回数は、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb は 7 回以上で、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb は 5 回以上で RSD

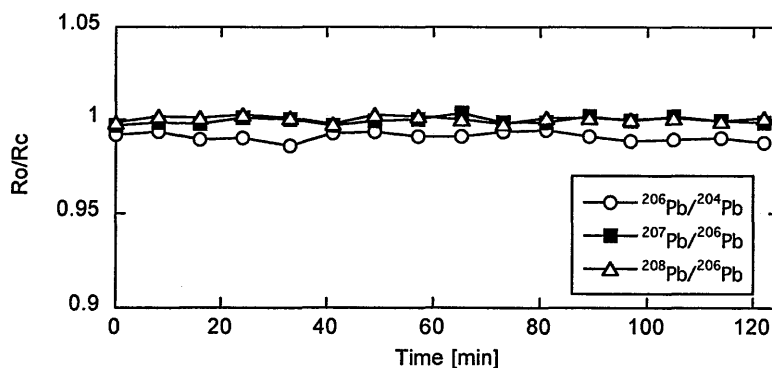


Figure 4-3 Stability of lead isotope ratio measurement

が小さくなり、安定した分析精度が得られた¹²⁾。本研究では $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ の分析精度も鑑みて、測定繰り返し回数を10回とした。

上記の条件で、鉛 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 溶液を2時間連続して測定したときの、同位体比の実測値(Ro)と保証値(Rc)の比をFigure 4-3に示す。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の変動幅はそれぞれ0.23, 0.19, 0.16%であり、長時間にわたって安定した測定ができ、多数の試料の分析が可能であることが確認できた。

4.2.3 鉛濃度の測定への影響の検討

第2章でも述べたように、道路排水の鉛濃度は流出状況によって $\mu\text{g L}^{-1}$ から mg L^{-1} までのレベルの開きがある。ICP-MSは通常測定ではダイナミックレンジが広いという特長があるが、同位体比分析では高精度が要求されるため、このような広範囲の鉛濃度で安定した分析精度が得られるか確認しておく必要がある。そこで、鉛濃度を1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, $500\mu\text{g L}^{-1}$ に調製した溶液をICP-MSに導入し、測定に最適な鉛濃度について検討した。

Figure 4-4 に鉛濃度を変えたときの R_o/R_c および RSD を示す。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は鉛濃度が高くなるにつれ R_o/R_c は安定し、RSD は低くなっており、 $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 以上で安定した分析精度が得られた。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ も鉛濃度が高くなるにつれ同様の結果となったが、安定した分析精度が得られるには $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 以上が必要であった。なお、Figure 4-4 には $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ までしか載せていないが、 $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ でも $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ と同等かそれ以上の精度が得られた。RSD の下限は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ で 0.5% 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で $0.2\text{--}0.3\%$ であり、これが本装置を用いたときの限界であると考えられたが、文献値と比較しても遜色ない結果であった。

以上より、鉛濃度が $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 以上で精度のよい測定が可能であるが、あまり高濃度に設定すると濃縮操作が必要になることと、後述するマトリックスの影響を考え、本研究では同位体比分析に最適な鉛濃度を $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ に設定した。

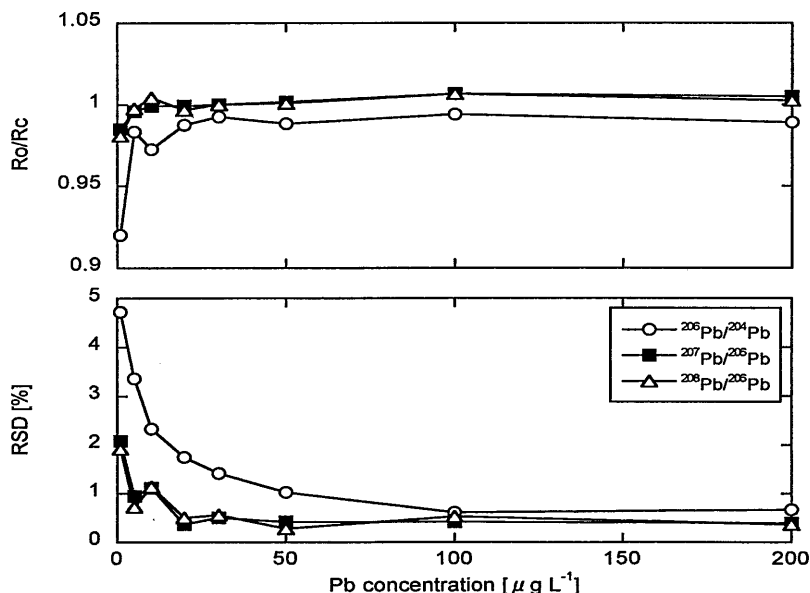


Figure 4-4 Changes of the observed isotope ratios (R_o/R_c) and relative standard deviations (RSD) with lead concentration

4.2.4 マトリックスの影響の検討

4.2.4.1 概説

道路排水は路面に堆積した種々の物質が降雨により洗い流されたものであり、そのマトリックスは堆積物と降水に依存する。わが国は四方を海に囲まれ、さらに調査地点である大阪市は西に瀬戸内海が広がっているため、雨水および大気浮遊粒子状物質には海塩由来のマトリックスが考えられる。主要な海塩マトリックスは、塩化物を除くと Na, Mg, Ca, K である。また、路面堆積物には大気降下物や道路周辺土壌、舗装面を構成している骨材としての岩石の摩耗物などが考えられるが、大阪近郊の大気浮遊粒子状物質に含有する Na の起源は主に海塩由来であり、Ca および K は主に土壌由来とされている¹³⁾。第2章および第3章で示したように、雨水の pH は弱酸性であるのに対し、道路排水の pH はほぼ中性を示したのも、これらアルカリ元素およびアルカリ土類元素の寄与と考えられる。

寒冷地の道路排水では凍結防止剤として散布された NaCl や CaCl₂ が流出しており、その濃度は NaCl として 1000 mg L⁻¹ を超えるときもあり¹⁴⁾、受水域の塩水化による植物や底生生物への影響が現れている¹⁵⁾。このような塩害を低減させるために尿素系の融雪剤が使用されることもあるが、尿素の分解によるアンモニアの害も指摘されている¹⁶⁾。

また、道路排水の金属マトリックスとしては、Al および Fe が挙げられる。第2章および第3章で示したように、これらは鉛よりも二桁高い濃度を示していた。

以上より、道路排水のマトリックスとして Na, Ca, K, Mg, Al, Fe が挙げられ、これら 6 元素の鉛同位体比分析における分析精度への影響について検討した。なお、調査を行った大阪では凍結防止剤が使用されることは稀であり、また本研究では冬期道路排水調査を行っていないため凍結防止剤の寄与はないが、鉛同位体比分析の種々の道路排水への適用を念頭に置いて、本検討を行った。

4.2.4.2 使用酸濃度の影響

鉛分析において、公定法¹⁷⁾では前処理に硝酸、塩酸、あるいはこれらの混酸を用いることになっている。また、土壤汚染対策法に関する分析法では、塩酸の使用が規定されている。硝酸および塩酸も測定上のマトリックスであり、ICP-MSにおいて大量の塩化物イオンが存在すると、それに起因する分子イオンが干渉し測定を妨害する場合が多い^{18,19)}が、鉛の測定質量数にはその影響はほとんど現れない。そこで、本研究では鉛標準試料の硝酸および塩酸溶液を、酸濃度がそれぞれ 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mol L⁻¹ になるように調製して ICP-MS に導入し、測定に最適な酸濃度について検討した。

それぞれの酸濃度で調製した鉛 100 μg L⁻¹ の溶液を ICP-MS に導入したときに得られた m/z=206 の信号強度（平均値）を Figure 4-5 に示す。硝酸、塩酸とも濃度が上がるにつれ信号強度が低減し、1.0 mol L⁻¹ では 0.01 mol L⁻¹ の 82%（硝酸）、70%（塩酸）であった。m/z=204, 207, 208 における信号強度の挙動も同様であった。

このときの硝酸溶液における Ro/Rc および RSD を Figure 4-6 に、塩酸溶液における Ro/Rc および RSD を Figure 4-7 にそれぞれ示す。酸濃度を変化させても Ro/Rc は概ね安定していた。硝酸の RSD は ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ではほぼ安定していたが、²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb および ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb は低濃度で精度が悪く、これは低濃度の硝酸溶液では溶液としての安定性が悪いためと考えられた。これらが高濃度で

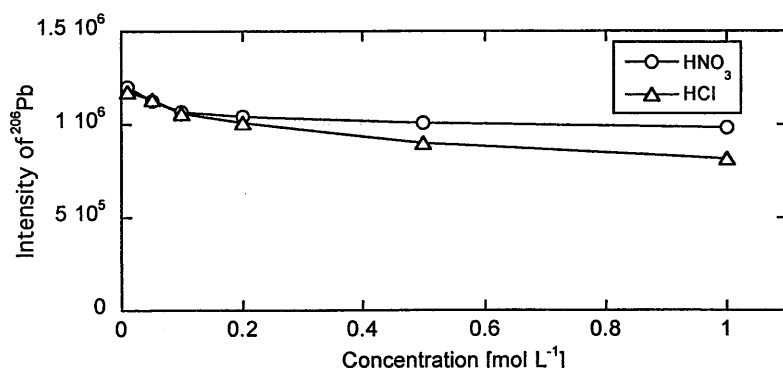


Figure 4-5 Change of mean intensity of ²⁰⁶Pb with acid concentration

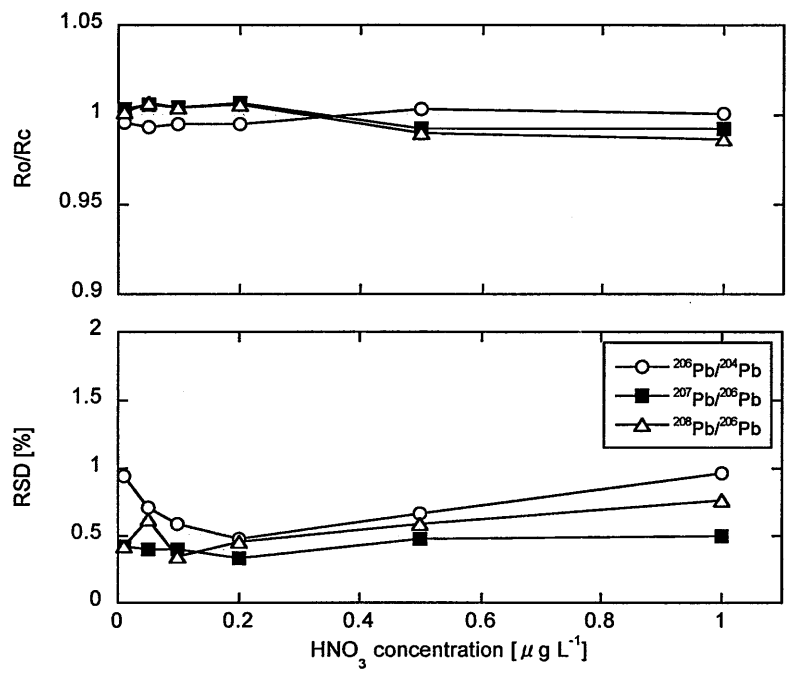


Figure 4-6 Change of Ro/Rc and RSD with HNO₃ concentration

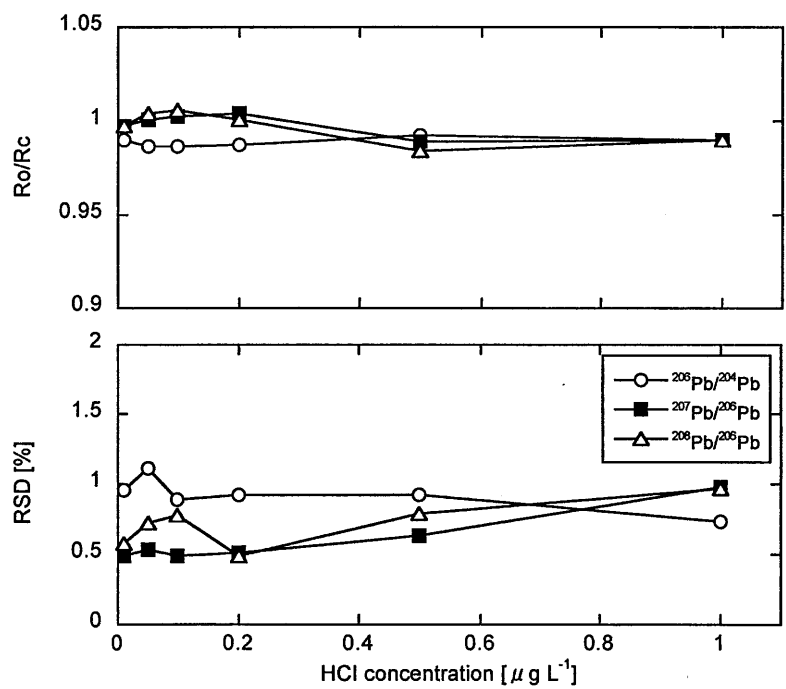


Figure 4-7 Change of Ro/Rc and RSD with HCl concentration

精度が悪くなっていたのは、 ^{206}Pb と ^{207}Pb の存在比がほとんど同じであるのに対し、 ^{206}Pb に比べて ^{204}Pb の存在比は小さく、 ^{208}Pb の存在比は大きいため、信号強度の精度に差が生じるためと考えられる。どの同位体比も硝酸濃度が $0.1 \sim 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ で精度が最もよくなっており、本研究では以後の硝酸濃度を 0.1 mol L^{-1} とした。塩酸溶液では総じて硝酸よりも精度が悪くなっていたが、これは塩酸の方が減感作用が強く、各イオンの測定精度が悪くなったためと考えられる。

4.2.4.3 マトリックスの影響

道路排水中のマトリックス濃度の一例として、1999 年の道路排水の測定結果を Table 4-1 に示す。調査日および試料は第3章で述べたものと同一である。冬期ではなかったにもかかわらず、調査日および流出状況によっては、特に Na と Ca が高濃度を示した。

Table 4-1 に示した4元素についてはそれぞれ 1, 10, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 mg L^{-1} になるように、Al, Fe についてはそれぞれ 1, 10, 50, 100 mg L^{-1} になるように鉛同位体標準液 ($100 \mu\text{g L}^{-1}$, 硝酸 0.1 mol L^{-1}) を調製して ICP-MS に導入し、これらマトリックスが及ぼす測定精度への影響について調べた。

Table 4-1 Summary of matrix concentration in road runoff on 1999 survey

Event date	Ca [mg L^{-1}]		K [mg L^{-1}]		Mg [mg L^{-1}]		Na [mg L^{-1}]	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
24/May/99	92.9	23.1	21.9	4.2	7.7	2.2	92.3	19.9
6/Jun/99	665.4	24.7	217.8	3.9	35.8	1.7	919.8	23.3
17/Jun/99	96.9	21.6	36.5	4.8	5.8	2.2	208.0	21.7
18/Jul/99	378.5	34.5	156.7	5.5	21.1	2.6	388.6	23.9
7/Oct/99	59.2	15.3	31.3	2.2	3.7	1.1	26.1	5.4

それぞれのマトリックス濃度における $m/z=206$ の信号強度（マトリックスを含まない場合に対する相対値）を Figure 4-8 に示す。一般に、アルカリ金属などイオン化ポテンシャルの小さい元素が共存すると、目的元素のイオン化が抑制され感度が減少する¹⁹⁾。Ca, K, Na, Mg の減感作用は低濃度では同程度であり、高濃度になるほどこの順で強くなっていた。感度の低下は 100 mg L^{-1} で約 20%, 1000 mg L^{-1} で 51~63%であった。これら 4 元素に比べて Fe ではほとんど減感は見られず, Al は 4 元素と Fe の中間であった。また, $m/z=204$, 207, 208 における信号強度の挙動も同様であった。

Na, Ca, K, Mg, Al, Fe の濃度を変えたときの Ro/Rc および RSD を Figure 4-9 ~Figure 4-14 にそれぞれ示す。どのマトリックスにおいても, Fe を除いて感度が相当減少していたにもかかわらず, Ro/Rc は概ね安定していた。

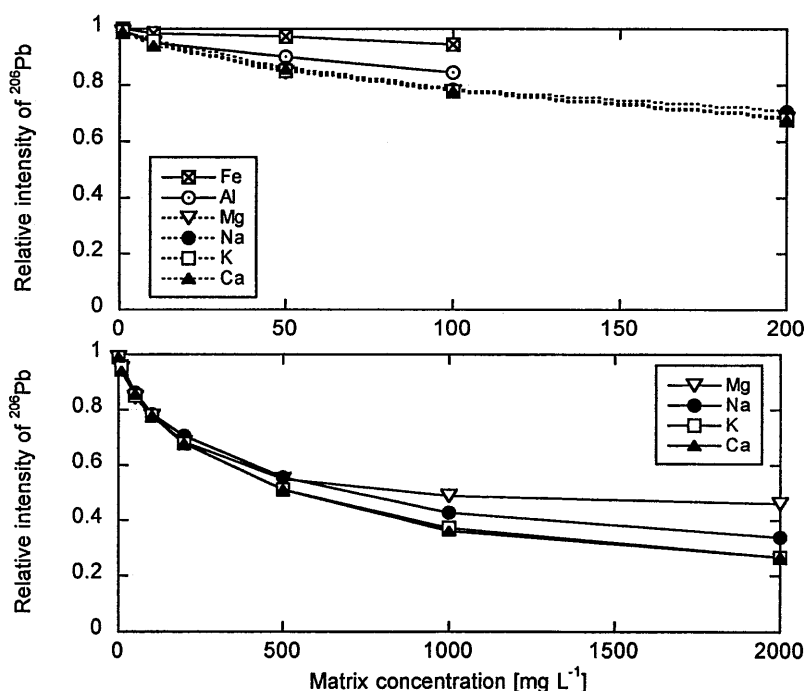


Figure 4-8 Change of relative intensity of ^{206}Pb with matrix concentration

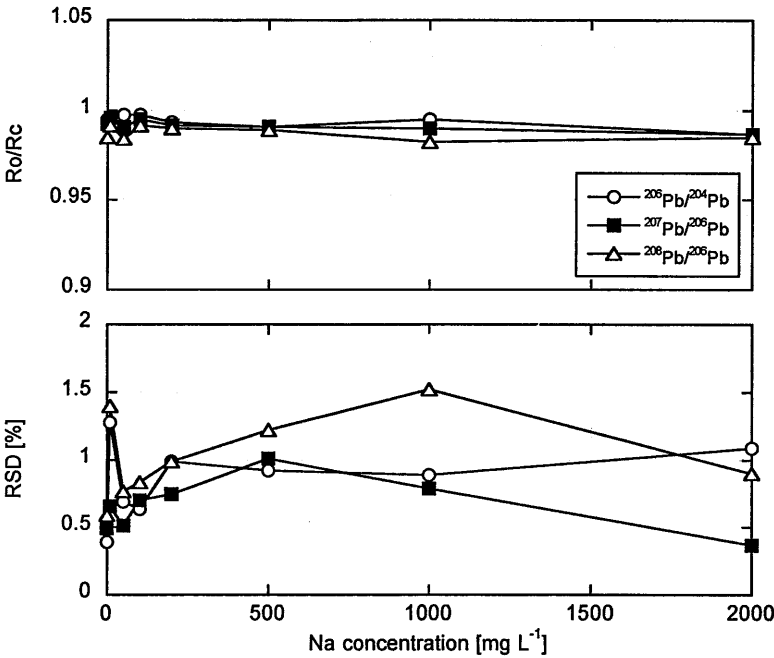


Figure 4-9 Change of Ro/Rc and RSD with Na concentration

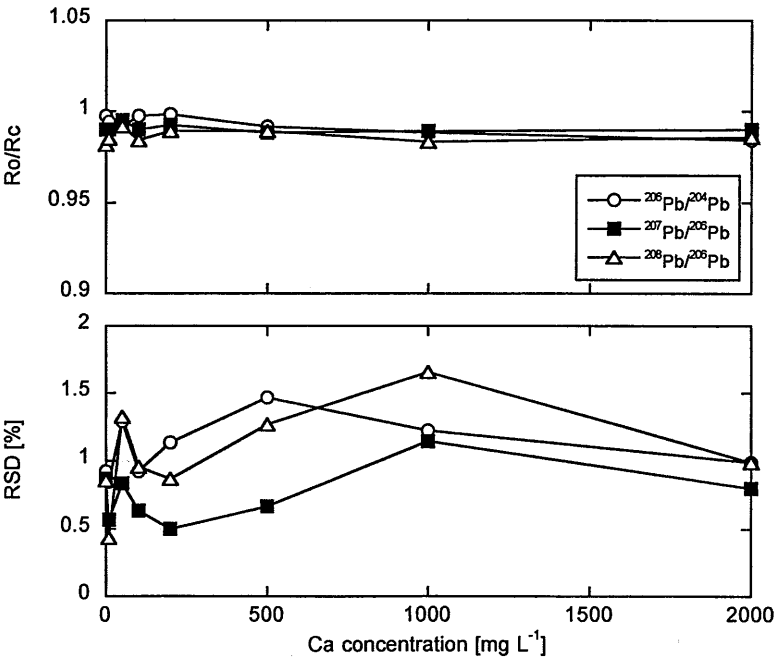


Figure 4-10 Change of Ro/Rc and RSD with Ca concentration

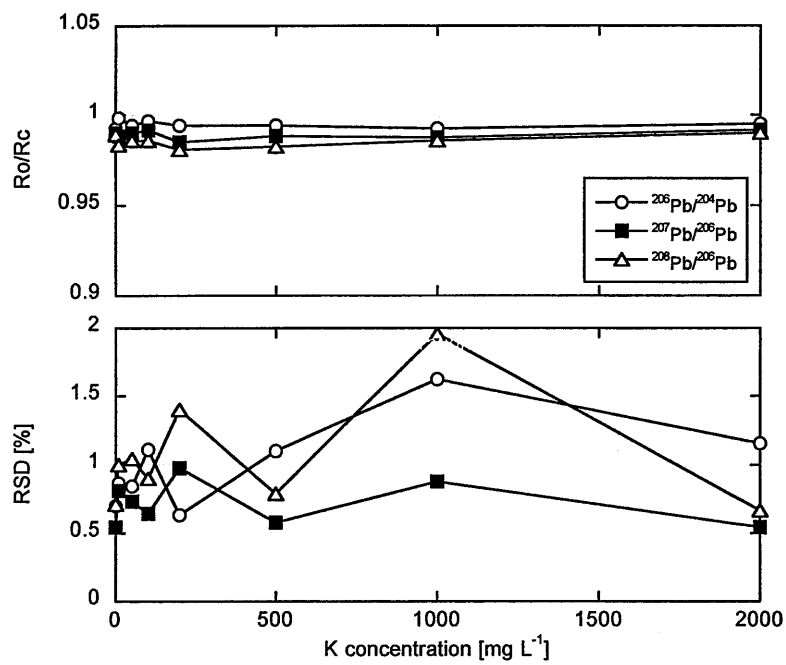


Figure 4-11 Change of Ro/Rc and RSD with K concentration

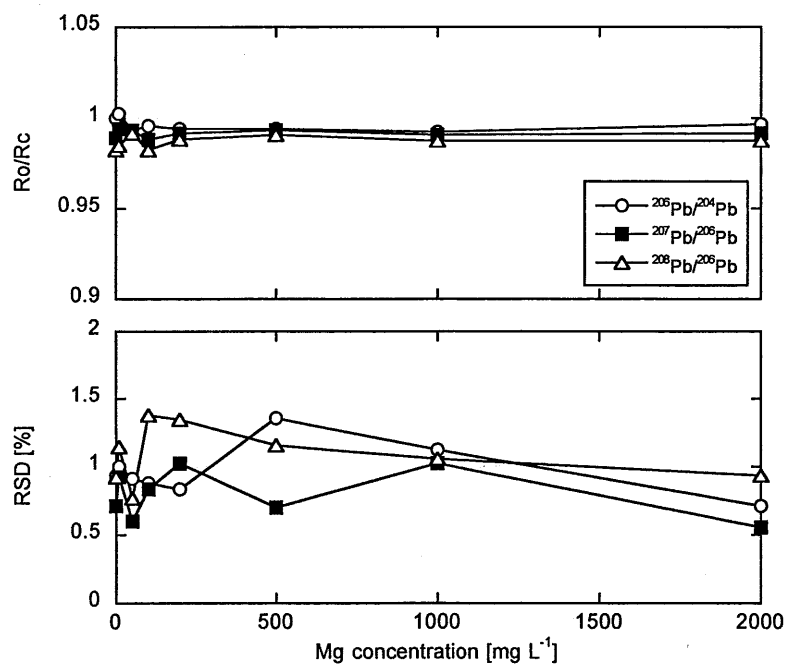


Figure 4-12 Change of Ro/Rc and RSD with Mg concentration

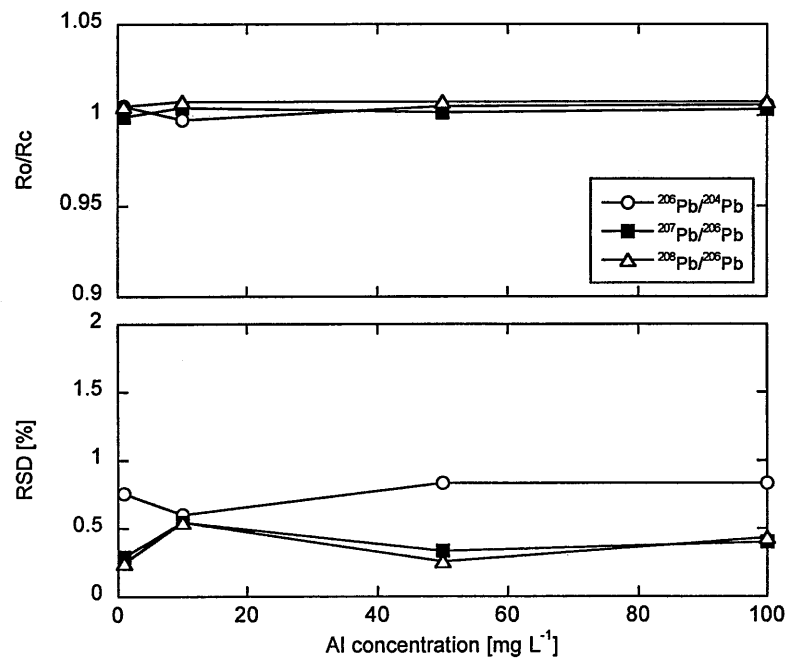


Figure 4-13 Change of Ro/Rc and RSD with Al concentration

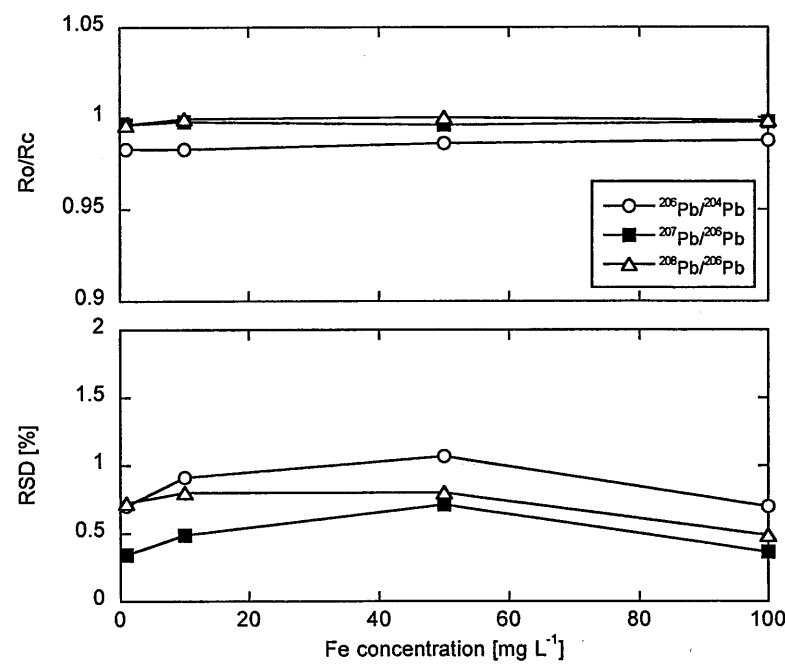


Figure 4-14 Change of Ro/Rc and RSD with Fe concentration

Na, Ca, K, Mg の存在により, いずれの同位体比も RSD が大きくなっていったが, 同位体存在比がほぼ 1 である $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では 1% を超える精度の悪化は認められなかった。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では, 信号強度の精度の差が異なる存在比である同位体比の精度の悪化に寄与したと考えられた。Ca や Na が 500 mg L^{-1} を超えると鉛の同位体比に影響が出るという報告²⁰⁾はあるが, 1000 mg L^{-1} までは影響は小さいという報告²¹⁾もある。本研究では 2000 mg L^{-1} まではマトリックス濃度と精度に明確な関係は見出せず, 精度は悪化する傾向はあるが, 鉛同位体比の測定は可能であると考えた。また, Al および Fe ではいずれの同位体比でも 1% を超える精度の悪化は認められず, 100 mg L^{-1} 以下であれば問題なく測定できると考えられた。

4.2.5 まとめ

汎用の四重極型 ICP-MS を用いて道路排水に対し鉛同位体比分析を適用するにあたって, 測定条件の詳細な検討を行った。得られた最適条件はプラズマ出力 1.35 kW , 滞留時間 0.5 sec , 繰り返し測定回数 10 回, 試料中鉛濃度 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ であり, 道路排水中のマトリックス (Na, Ca, K, Mg, Al, Fe) 濃度では, 鉛同位体比分析に及ぼす影響は小さく, 問題なく測定できるものと考えられた。

4.3 道路排水における鉛同位体比の特性

4.3.1 調査地点および試料

道路排水試料は都市域と郊外域で採取した。都市域試料は第3章で使用した試料（大阪市旭区にて 1999 年に 5 回, 2000 年に 3 回採取）と同一である。郊外域試料は Figure 4-15 で示した滋賀県栗東市の国道 1 号上で 2002 年に 10 回採取した。郊外域とはいえ, 国道 1 号は幹線であり, 交通量は $53,000 \text{ 台 day}^{-1}$ と大阪市地点（交通量 $65,000 \text{ 台 day}^{-1}$ ）と遜色ない地点を選んだ。採取した試料はいずれも速やかにステンレス製 2 mm ふるいに通し, さらに 2000 年の試料については同 $75 \mu\text{m}$ ふるいにも通し, 分析を行うまで 4°C の冷蔵庫にて保管した。

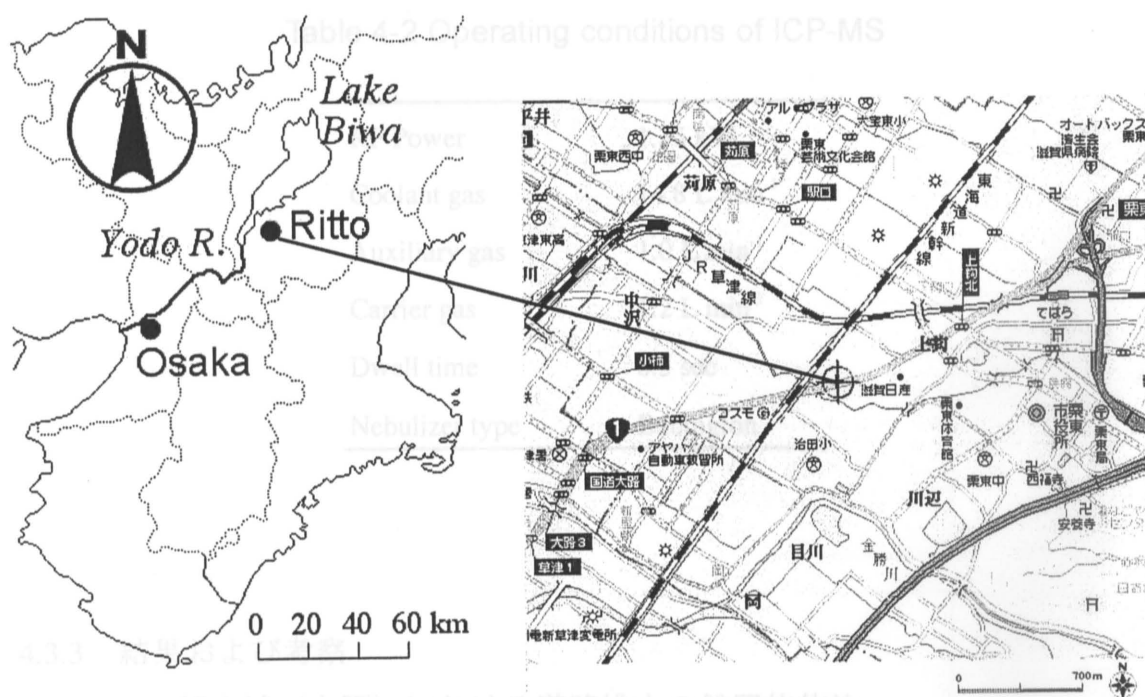


Figure 4-15 Sampling site in Ritto city

4.3.2 分析方法

道路排水は硝酸および過塩素酸を加えてホットプレート上で加熱し有機物分解を行った。分解後は一旦乾固させ、硝酸を加えて 0.1mol L^{-1} になるよう調節した。

鉛濃度は、低濃度試料については電気加熱原子吸光分析計（Perkin-Elmer 製 4100ZL）を用い、高濃度試料については ICP 発光分析計（Thermo Jarrel-Ash 製 IRIS 1000）を用いて測定した。鉛濃度の定量の後、各試料は前節で検討した同位体比分析に最適濃度である約 $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ になるように希釈または濃縮を行い、鉛濃度を調節した。

鉛同位体比分析は四重極型 ICP-MS（横河アナリティカルシステムズ製 HP4500）を用い、測定は前節で検討した最適条件で行った。Table 4-2 に ICP-MS 測定条件を示す。全ての試料は 10 回測定を行い、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の平均値と相対標準偏差（RSD）を求めた。同位体分析におけるマスバイアス補正には、鉛同位体標準 NIST SRM981 を用いた。

Table 4-2 Operating conditions of ICP-MS

RF Power	1.35 kW
Coolant gas	14.8 L min ⁻¹
Auxiliary gas	1.0 L min ⁻¹
Carrier gas	1.2 L min ⁻¹
Dwell time	0.5 sec
Nebulizer type	Babington

4.3.3 結果および考察

4.3.3.1 都市域（大阪）における道路排水の鉛同位体比

大阪において 1999 年に 5 回採取した道路排水の鉛濃度と鉛同位体比の平均組成を Table 4-3 に示す。鉛濃度は各調査回で大きく異なっていたが、鉛同位体比は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ とともに調査時期に関係なくほぼ同じ値を示していた。5 回の調査の平均は、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ が 0.8656 ± 0.0034 , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 2.108 ± 0.007 , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 18.02 ± 0.07 であった。

Table 4-3 Average lead isotope ratios of road runoff at the Osaka site in 1999

Event date	No. of samples	Range of Pb conc. [mg L ⁻¹]	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
24/May/99	7	0.045-0.335	0.8627 ± 0.0035	2.102 ± 0.006	17.99 ± 0.06
6/Jun/99	7	0.024-0.204	0.8645 ± 0.0027	2.109 ± 0.006	18.04 ± 0.05
17/Jun/99	6	0.022-1.491	0.8671 ± 0.0015	2.111 ± 0.007	18.04 ± 0.07
18/Jul/99	7	0.023-0.122	0.8662 ± 0.0026	2.105 ± 0.007	18.07 ± 0.05
7/Oct/99	9	0.018-0.339	0.8674 ± 0.0037	2.113 ± 0.007	17.99 ± 0.07

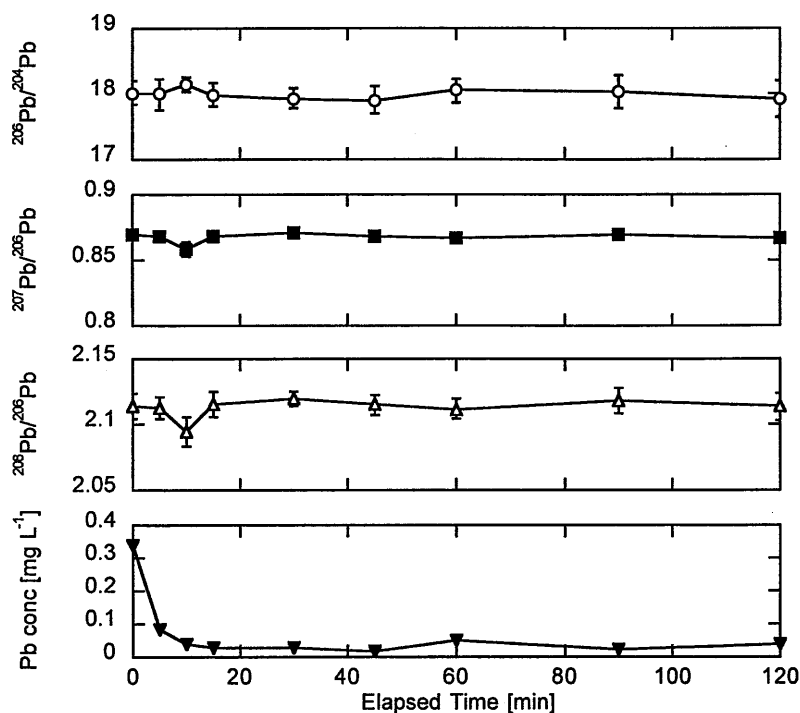


Figure 4-16 Concentration and isotopic ratio variations of lead of the runoff event on October 7, 1999

1999年10月7日の雨天時流出における鉛濃度と同位体比の変動を Figure 4-16 に示す。鉛濃度は流出開始直後に最大でファーストフラッシュを示しており、以後急激に減少して低濃度で推移していた。これに対し、鉛同位体比は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ とともに降雨流出期間を通してほぼ一定であった。すなわち道路排水の鉛は採水時期や流出時間に関係なく、特定の発生源から供給されていることが示唆された。

次に同じ地点において2000年に3回採取した道路排水の鉛濃度と鉛同位体比の平均組成を Table 4-4 に示す。ここで2mmとは2mmふるいを通した全懸濁物質 (TSS) を含む試料であり、75 μm とは2mmふるいを通した後さらに75 μm ふるいを通して微細粒子のみを含有する試料である。TSSを含む試料で

Table 4-4 Average lead isotope ratios of road runoff at the Osaka site in 2000

Event date	Mesh size*	No. of samples	Range of Pb conc. [mg L ⁻¹]	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
9/Jun/00	2mm	9	0.007-0.211	0.8650 ± 0.0015	2.110 ± 0.002	18.08 ± 0.10
	75 μm	9	0.007-0.149	0.8617 ± 0.0015	2.106 ± 0.004	18.10 ± 0.07
25/Jul/00	2mm	7	0.023-1.616	0.8678 ± 0.0018	2.115 ± 0.002	18.03 ± 0.07
	75 μm	7	0.021-0.298	0.8669 ± 0.0020	2.114 ± 0.005	18.04 ± 0.09
8/Sep/00	2mm	5	0.019-1.638	0.8648 ± 0.0016	2.108 ± 0.002	18.07 ± 0.04
	75 μm	5	0.012-0.354	0.8648 ± 0.0018	2.109 ± 0.004	18.03 ± 0.06

*Mesh size of the sieve through which the samples passed.

は、1999 年と同様の結果が得られ、鉛濃度は大きく変動したのに対し、同位体比は採水時期や流出時間に関係なくほぼ一定であった。また、微粒子のみを含む試料は TSS 含有試料とほぼ同じ鉛同位体比を示した。道路排水における鉛負荷は微粒子 (<75 μm) の寄与が大きいことを 3.2 で示したが、鉛同位体比は粒径区分に関係なくほぼ一定であったことから、粒径毎に鉛発生源が異なるわけではなく、一定の発生源から供給されていることが示唆された。

2000 年に大阪で採取した道路排水の鉛同位体比のプロット図を Figure 4-17 に示す。鉛同位体比はいずれもある特定の範囲を示していた。粒径の大きな粒子は主にファーストフラッシュで流出しており、例えば 7 月 25 日の降雨では流出開始から 10min 以降は粒径の大きな粒子はほとんど観測されていなかったが、TSS 含有試料と微粒子含有試料で鉛同位体組成に差はほとんど見られなかった。つまり、様々な粒径に含まれる鉛はある特定の発生源から供給されていたことが示唆された。

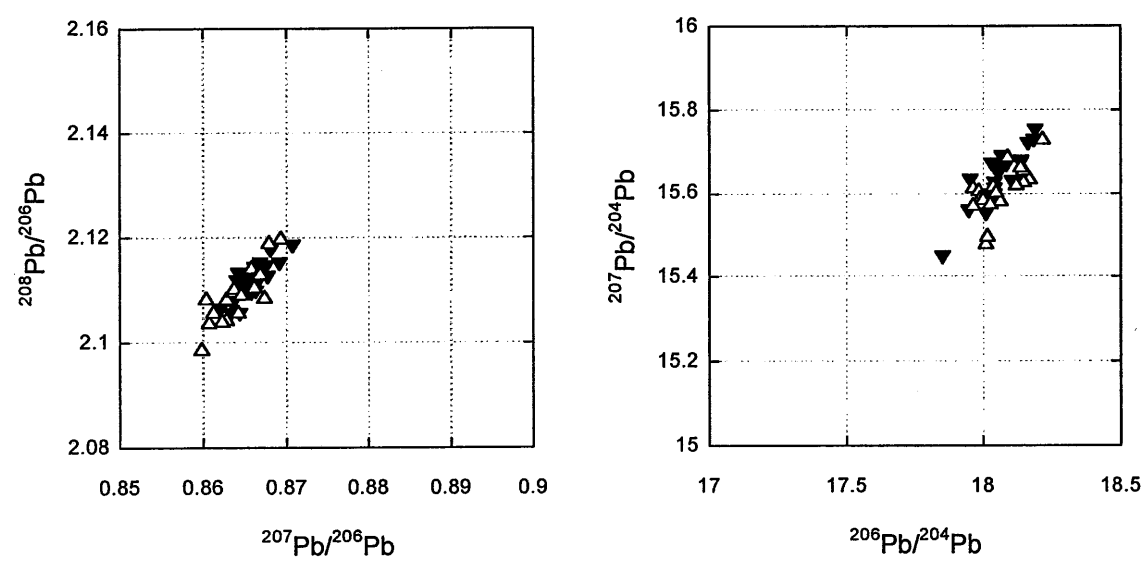


Figure 4-17 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of road runoff in Osaka, (▼) runoff samples passed through 2mm-mesh sieve (including total suspended solids), (△) particles passed through 75 μ m-mesh sieve (including minute particles)

4.3.3.2 ファーストフラッシュ試料における都市域と郊外域の鉛同位体比の比較

鉛同位体比は採水時期や流出時間に関係なくほぼ一定の値を示していたことから、ここでは鉛濃度が高く同位体比分析を行いやすいファーストフラッシュ（流出開始直後）試料のみを用いて、都市域（大阪市）と郊外域（栗東市）の鉛同位体組成を比較した。

大阪および栗東におけるファーストフラッシュ試料の平均鉛濃度と鉛同位体比の平均組成を Table 4-5 に示す。郊外である栗東のファーストフラッシュ試料の鉛濃度は大阪の約 10 分の 1 であり、鉛汚染の程度は大阪よりはるかに小さかったが、鉛同位体組成は大阪と酷似していた。

Table 4-5 Average lead concentration and isotope ratios of first flush samples of road runoff

Site	Category of site	Year	No. of samples	Mean Pb conc. [mg L ⁻¹]	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Osaka	Urban	1999-2000	8	0.745	0.8647 ± 0.0027	2.108 ± 0.007	17.99 ± 0.14
Ritto	Suburban	2002	10	0.084	0.8644 ± 0.0033	2.109 ± 0.006	18.04 ± 0.07

Figure 4-18 に大阪および栗東におけるファーストフラッシュ試料の鉛同位体比のプロット図を示す。栗東試料の鉛同位体比の示す範囲は大阪試料のそれにほぼ完全に一致しており，鉛同位体組成は都市域，郊外域に関係なくほぼ一定であった。これより道路排水中の鉛は自動車交通に起因して発生していることが示唆された。

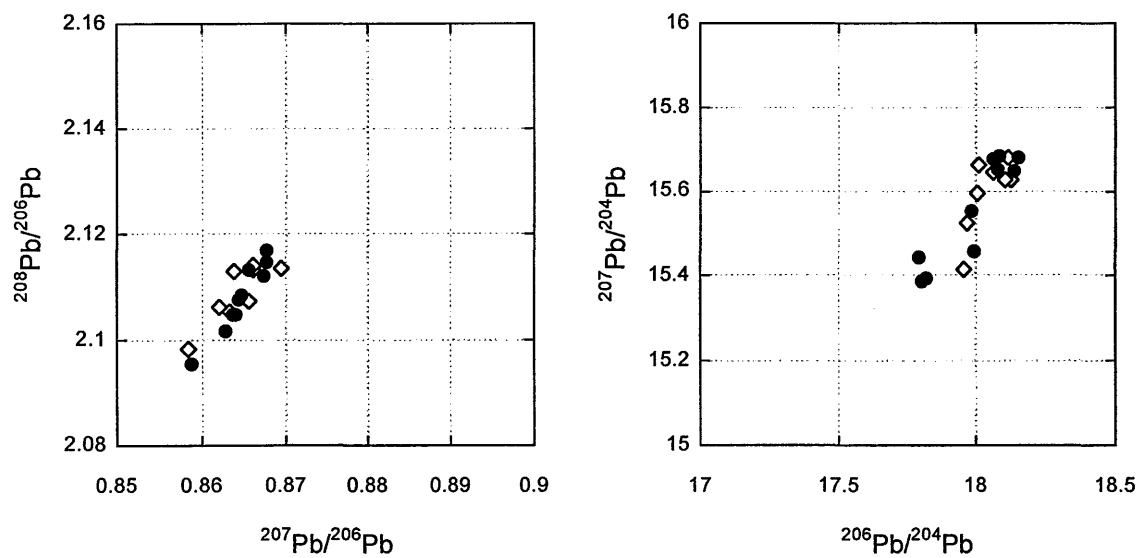


Figure 4-18 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in first-flush samples of road runoff in Osaka (◇) and Ritto (●)

4.3.4 まとめと分析方法

都市域（大阪）および郊外域（栗東）において、異なる降雨における都市道路排水の鉛同位体組成を調べた。その結果、道路排水の鉛同位体比は降雨の時期や流出時間、含有する粒径区分、地点間（大阪と栗東）によらず一定の範囲内にあり、道路排水中の鉛は自動車交通に起因した特定の発生源から供給されていることが示唆された。

ろ紙上の粉じん試料は硝酸・過塩素酸法²²⁾で分解した。すなわち、試料が付着したろ紙を細切しビーカーに入れ、硝酸と過塩素酸を等量入れて時計皿で

4.4 鉛同位体比分析からみた大気浮遊粉じんの都市道路排水に及ぼす影響

4.4.1 調査地点 呼称 IGP16) でろ過した後、ろ液を再び乾固寸前まで加熱し、大気浮遊粉じんは Figure 4-19 に示す地点で採取した。いずれも大阪市の大気汚染常時監視モニタリングステーションであり、出来島は国道 43 号に近接した自動車排ガス測定局（自排局）である。その他の 5 地点は商業地や住宅地に位置する一般測定局（一般局）である。

Table 4-6 に示す、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb および ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb は大阪の道路排水に比べてやや高い値を示した。鉛濃度は自排局（出来島）の方が高い²³⁾ものの、平均同位体組成では自排局と一般局の間に差は見られなかった。

Table 4-6 Average lead isotope ratios of airborne particulate matter collected in Osaka

Category of site	Season	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
All	All	0.8700 ± 0.0052	2.118 ± 0.013
Heavy traffic roadside	except for winter-spring*	0.8700 ± 0.0052	2.118 ± 0.013

Figure 4-19 Sampling sites for airborne particulate matter(*); the Dekijima site is a roadside site with heavy traffic-flow while the others are located in commercial and residential areas

4.4.2 試料および分析方法

大気浮遊粉じん試料は、ハイボリウムエアサンプラー（紀本電子製 Model-120）を用いて 1000L min^{-1} の通気速度で 24 時間、石英繊維ろ紙（Advantec 製 QR-100）上に捕集した。なおインパクターは使用していない。試料採取は 2002 年 10 月から 2004 年 3 月まで毎月行った。試料を捕集した石英ろ紙は分析を行うまでは -20°C の冷凍庫にて保存した。

ろ紙上の粉じん試料は硝酸・過塩素酸法²²⁾で分解した。すなわち、試料が付着したろ紙を細切しビーカーに入れ、硝酸と過塩素酸を等量入れて時計皿で覆い、ホットプレート上でゆるやかに加熱し、有機物を分解した。試料が無色になり乾固寸前で加熱を止め、蒸留水で可溶分を溶解しガラスフィルター（柴田科学製 G-4；現呼称 1GP16）でろ過した後、ろ液を再び乾固寸前まで加熱し、 0.1mol L^{-1} 硝酸に溶解させたものを試料液とした。

4.4.3 大気浮遊粉じんの鉛同位体比の分析結果および考察

大気浮遊粉じんの平均鉛同位体組成を Table 4-6 に示す。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は大阪の道路排水に比べてやや高い値を示した。鉛濃度は自排局（出来島）の方が高い²³⁾ものの、平均同位体組成では自排局と一般局の間に差は見られなかった。

Table 4-6 Average lead isotope ratios of airborne particulate matter collected in Osaka

Category of site	Season	No. of samples	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Heavy traffic roadside	All	18	0.8710 ± 0.0060	2.118 ± 0.011	17.91 ± 0.16
	except for winter-spring*	11	0.8700 ± 0.0052	2.118 ± 0.012	17.98 ± 0.08
Residential and commercial	All	90	0.8706 ± 0.0072	2.117 ± 0.014	17.91 ± 0.17
	except for winter-spring*	55	0.8689 ± 0.0063	2.116 ± 0.015	17.97 ± 0.13

*January, February, March and April

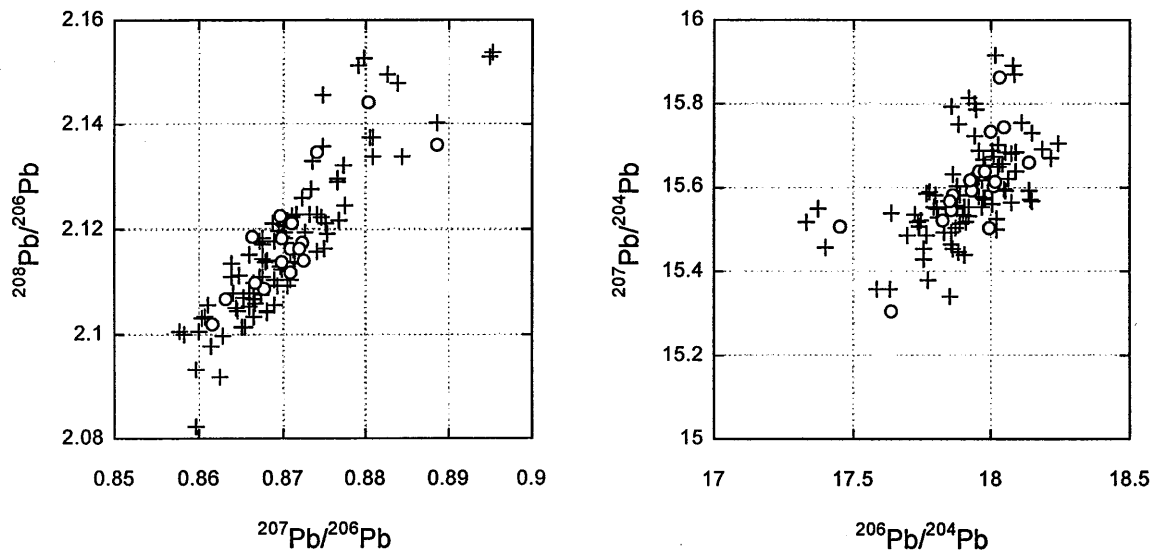


Figure 4-20 Lead isotope ratios ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) in airborne particulate matter collected in Osaka; (○) heavy traffic-flow roadside site, (+) residential and commercial sites

Figure 4-20 に大気浮遊粉じんの全試料の鉛同位体比のプロット図を示す。大気粉じんの鉛同位体比は道路排水が示した範囲 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 0.8621~0.8708, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 2.105~2.118) に集中しているものの、それより値が大きい方へ拡がる傾向を示した。

冬期から春期にかけては大陸より黄砂が飛来し、大阪の大気質はその影響を受けている²³⁾。道路排水調査はこの時期は行われておらず、鉛同位体比の上方への拡がりには黄砂の影響を受けたと考えた。そこで、1月から4月の黄砂飛来時期のみとそれを除いた鉛同位体比のプロット図 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) をそれぞれ Figure 4-21 に示す。黄砂飛来時期は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ とも全体的に若干大きくなっていたが、上方への拡がりにはどちらも観測され、黄砂に起因しているものではないと考えられた。Mukai ら²⁴⁾ は日本の大気粉じん中

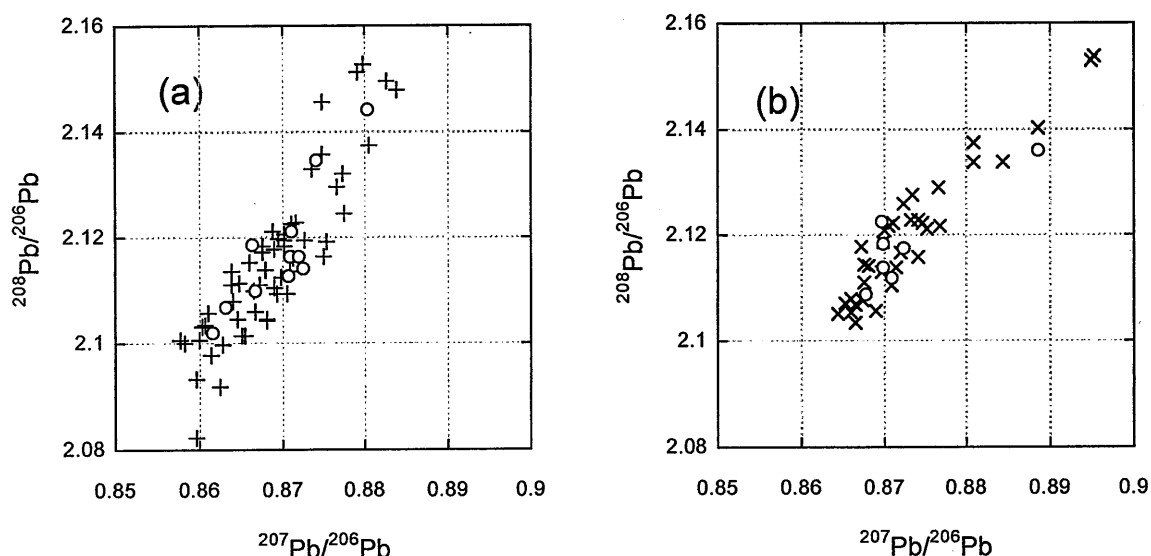


Figure 4-21 Lead isotope ratios in airborne particulate matter collected in Osaka (a) except for winter to spring, (b) during winter to spring

鉛は各種産業からの排出に由来し、季節変動を示さないと報告しており、本研究で確認された鉛同位体比の上方への拡がり、国内の変動の範囲内であると考えられた。

したがって、大気浮遊粉じんの鉛同位体比は、種々の発生源の影響を受け、道路排水よりも広い範囲を示していた。この結果により、大気粉じんが道路面に沈積しそれが流出するといった、道路排水への大気粉じんの寄与は小さいと考えられた。

4.4.4 道路排水と各種試料の鉛同位体組成の比較

鉛同位体組成 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) について本研究での実測値と文献値を比較して図示 (楕円は各試料の鉛同位体比が概ね示した範囲を表す) したものを Figure 4-22 に示す。これより、道路排水への寄与が高いと考えられるの

は大気粉じん降下物と各種産業からの放出であり、石炭や石油等の化石燃料由来の鉛やガソリン添加鉛は異なる。焼却場へ搬入される廃棄物にはあらゆる鉛製品が混入しているので、焼却灰中の鉛は各種産業の代替指標になりうる²⁵⁾が、焼却飛灰が道路面に堆積するには大気を経由しなければならず、結局大気浮遊粉じんが沈積する以外に文献値との比較上、鉛の発生源が認められない。しかし、4.4.3 で述べたように、その寄与は小さいと考えられる。

したがって、道路排水中の鉛は、系外から入ってくるのではなく道路交通に起因してその場で発生していると考えられる。しかし、Figure 4-22 より自動車排出粒子は同位体組成からして異なり、ガソリン添加鉛が環境中に残存していたとしてもそれは異なっている。すなわち自動車燃焼系は鉛の発生源の寄与が認められず、自動車走行にともない放出される物質、すなわちタイヤ等の自動

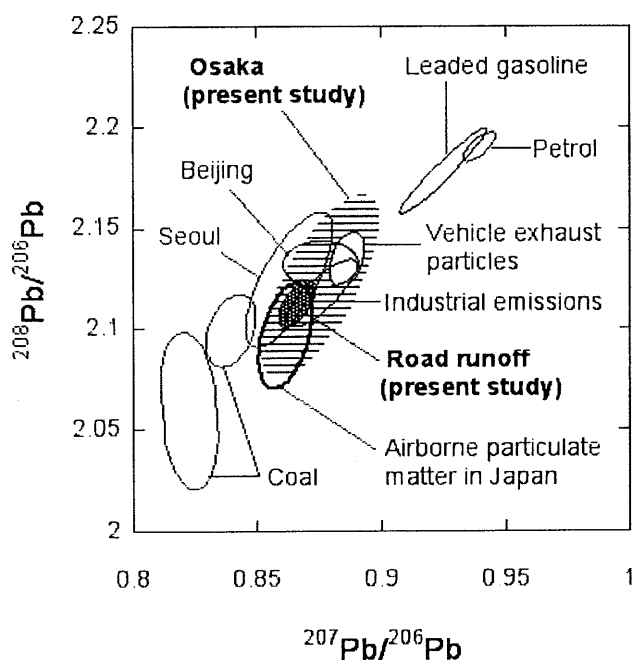


Figure 4-22 Comparison of lead isotope ratios from other environmental samples and sites; airborne particulate matter in Japan²⁴⁾, in Beijing²⁴⁾, in Seoul²⁴⁾, coal^{24,25)}, industrial emissions^{25,26)}, vehicle exhaust particles^{24,27)}, leaded gasoline^{24,26)} and petrol²⁵⁾

車材料あるいはアスファルト等の道路構成材の摩耗・剥離に起因すると考えられ、その同定が今後の検討課題である。

4.4.5 まとめ

大阪市において大気浮遊粉じんの鉛同位体比分析を行い、大気浮遊粉じんに含まれる鉛の道路排水への寄与を調べた。その結果、大気浮遊粉じんの鉛同位体比は道路排水のそれより広い範囲を示し、自動車排ガス測定局と一般測定局との間に差異は認められなかったことから、自動車の寄与は鉛同位体組成には現れなかった。また、黄砂の影響も同位体組成には現れず、大気粉じんが道路面に沈積しそれが流出するといった、道路排水への大気粉じんの寄与は小さいと考えられた。さらに、文献値とも比較した結果、道路排水中の鉛は自動車走行にともない放出される物質、すなわちタイヤ等の自動車材料あるいはアスファルト等の道路構成材に起因すると考えられた。

4.5 まとめ

本章では発生源追跡を目的として、道路排水に対し鉛同位体比分析を適用すべく、測定条件の詳細な検討を行い、道路排水および大気浮遊粉じん試料へ適用して、同位体比からみた道路排水中の鉛の挙動解析を行った。

汎用の四重極型 ICP-MS を用いて道路排水に対し鉛同位体比分析を適用するにあたって、測定条件の詳細な検討を行った結果、得られた最適条件は、プラズマ出力 1.35 kW、滞留時間 0.5 sec、繰り返し測定回数 10 回、試料中鉛濃度 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ であり、道路排水中のマトリックス (Na, Ca, K, Mg, Al, Fe) 濃度では、鉛同位体比分析に及ぼす影響は小さく、問題なく測定できるものと考えられた。

これらの条件により、大阪および栗東において異なる降雨における都市道路排水の鉛同位体組成を調べた。その結果、道路排水の鉛同位体比は降雨の時期や流出時間、含有する粒径区分、地点間（大阪と栗東）によらず一定の範囲内にあり、道路排水中の鉛は自動車交通に起因した特定の発生源から供給されて

いることが示唆された。

さらに、大阪市において大気浮遊粉じんの鉛同位体比分析を行い、大気浮遊粉じんに含まれる鉛の道路排水への寄与を調べた。その結果、大気浮遊粉じんの鉛同位体比は道路排水のそれより広い範囲を示し、自動車排ガス測定局と一般測定局との間に差異は認められなかったことから、自動車の寄与は鉛同位体比には現れなかった。また、黄砂の影響も同位体比には現れず、大気粉じんが道路面に沈積しそれが流出するといった、道路排水への大気粉じんの寄与は小さいと考えられた。

以上の結果より、道路排水中の鉛は自動車走行にともないその場で放出しており、タイヤ等の自動車材料あるいはアスファルト等の道路構成材に起因すると考えられた。これらの発生源の同定が以後の検討課題である。

第4章参考文献

- 1) Nriagu J. O. (1988) A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Pollut.*, 50, 139-161.
- 2) Nriagu J. O. (1996) A history of global metal pollution. *Science*, 272, 223-224.
- 3) Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R. A. (1974) Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183, 198-200.
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課 監修 (1997) 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, pp267-284, 東洋館出版社.
- 5) 河村正一 (2000) 放射化学と放射線化学 (改訂版), 通商産業研究社.
- 6) 日高 洋 (2002) 重元素の同位体比. *ぶんせき*, 2002, 290-295.
- 7) 向井人史 (2002) 鉛同位体比測定. 竹内 均監修, 地球環境調査計測事典 第1巻陸域編①, フジ・テクノシステム.
- 8) Bellis, D., McLeod, C. W., Satake, K. (2001) The potential of elemental and isotopic analysis of tree bark for discriminating sources of airborne lead contamination in the UK. *J. Environ. Monit.*, 3, 194-197.
- 9) Sutherland, R. A., Day, J. P., Bussen, J. O. (2003) Lead concentrations, isotope ratios, and source apportionment in road deposited sediments, Honolulu, Oahu, Hawaii. *Wat. Air Soil Pollut.*, 142, 165-186.
- 10) Montaser, A. ed., 久保田正明 監訳 (2000) 誘導結合プラズマ質量分析法, 化学工業日報社.
- 11) 新矢将尚 (1998) 水試料の ICP 質量分析におけるマトリックスの影響について. 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報, 60, 75-82.
- 12) 加田平賢史, 森脇 洋, 山本 攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚 (2005) ICP-MS を用いた土壤中鉛の同位体比分析における最適な分析条件の検討. *生活衛生*, 49, 297-304.
- 13) 溝畑 朗, 真室哲雄 (1980) 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I). *大気汚染学会誌*, 15, 198-206.
- 14) Ruth O. (2003) The effects of de-icing in Helsinki urban streams, Southern Finland. *Wat. Sci. Technol.*, 48(9), 33-43.

- 15) Marsalek J. (2003) Road salts in urban stormwater: an emerging issue in stormwater management in cold climates. *Wat. Sci. Technol.*, 48(9), 61-70.
- 16) 渡部正弘, 斎藤紀行 (2002) 低温下の尿素系融雪剤分解による魚毒性. 水環境学会誌, 25, 93-96.
- 17) 工場排水試験方法 (JIS K0102:1998)
- 18) 新矢将尚 (1999) 水試料の ICP 質量分析におけるマトリックスの影響について(2). 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報, 61, 83-91.
- 19) 河口広司, 中原武利 編 (1994) プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター.
- 20) Dean J.R., Ebdon L., Massey R. (1987) Selection of mode for the measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry and its application to milk powder analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 369-374.
- 21) 向井人史, 安部喜也 (1990) 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた大気粉じん中の鉛の安定同位体比の測定. 分析化学, 39, 177-182.
- 22) 山岡茂夫, 宮崎竹二, 稲垣智昭, 岡三知夫 (1984) 試料処理法の違いによる環境試料中微量金属量の比較. 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報, 46, 27-30.
- 23) Funasaka K., Sakai M., Shinya M., Miyazaki T., Kamiura T., Kaneko S., Ohta K. and Fujita T. (2003) Size distributions and characteristics of atmospheric inorganic particles by regional comparative study in urban Osaka, Japan. *Atmos. Environ.*, 37, 4597-4605.
- 24) Mukai H., Furuta N., Fujii T., Ambe Y., Sakamoto K. and Hashimoto Y. (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1347-1356.
- 25) Bacon J. R. (2002) Isotopic characterization of lead deposited 1989-2001 at two upland Scottish locations. *J. Environ. Monit.*, 4, 291-299.
- 26) Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B. and Lewis J. T. (1997) Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United kingdom; implication for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2277-2286.

- 27) Zheng J., Tan M., Shibata Y., Tanaka A., Li Y., Zhang G., Zhang Y. and Shan Z. (2004) Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmos. Environ.*, 38, 1191-1200.

第5章 都市道路堆積物における鉛の発生源の解明に関する研究

5.1 はじめに

これまで、第2章では鉛の流出について、流出開始直後の濃度が最も高く、CdやCrと同様に粒子態として流出すること¹⁾、また第3章において負荷区分では75 μ m以下の微粒子の割合が高いこと²⁾、流出には自動車交通量や先行晴天日数のような蓄積要因よりは流出強度といった降雨の状況に影響されること³⁾を明らかにしてきた。

このように、道路排水中の鉛は微粒子負荷が大きかったことから、第4章において、道路排水のみならず大気粉塵についても鉛同位体比分析を行った結果、鉛同位体比は流出時間や粒径区分に関係なくほぼ一定であり、地点間（都市と郊外）に差がなく、大気降下物の寄与も小さかったことを明らかにし⁴⁾、自動車交通に起因した鉛発生源があり、走行中にその場で発生していると考えた。

つまり、自動車走行にともない摩耗や剥離すると考えられる路面構成物や自動車材料が原因であると考え、本章ではこれらの物質として、舗装用アスファルト、標示用道路塗料、自動車タイヤ、鉛製ホイールバランスウェイト、自動車排出粒子を選び、道路堆積物もあわせて鉛同位体比を測定し、鉛発生源の同定を試みた。

なお、自動車には種々の金属が使用されているが、日本自動車工業会によれば、1996年には普通乗用車1台当たり鉛は約1,850g（バッテリーを除く）使用されているが、そのうち外部に露出しているものはホイールバランスウェイトのみで、240gを占めている⁵⁾。ホイールバランスウェイトとは、振動を押さえるために、回転中心から見た重さの偏りを打ち消すようにホイールに取り付けられるものである⁶⁾。鉛使用量は2006年1月以降の新型車で10分の1（大型商用車は4分の1）以下に削減する目標を掲げているが、ホイールバランスウェイトには代替品が出回っているものの、まだ鉛製品が使用されている。

5.2 道路堆積物の鉛同位体比分析

5.2.1 試料

道路堆積物は、1999年5月～7月のうちの1日に、滋賀県下で道路清掃車が Figure 5-1 に示した区間で走行中に集積した固形物を供した。路線は大津市内の国道 161 号、湖南市～草津市の国道 1 号および栗東市～大津市（滋賀県と京都府の境）の名神高速道路である。これらの区間の交通量⁷⁾を Table 5-1 に示す。

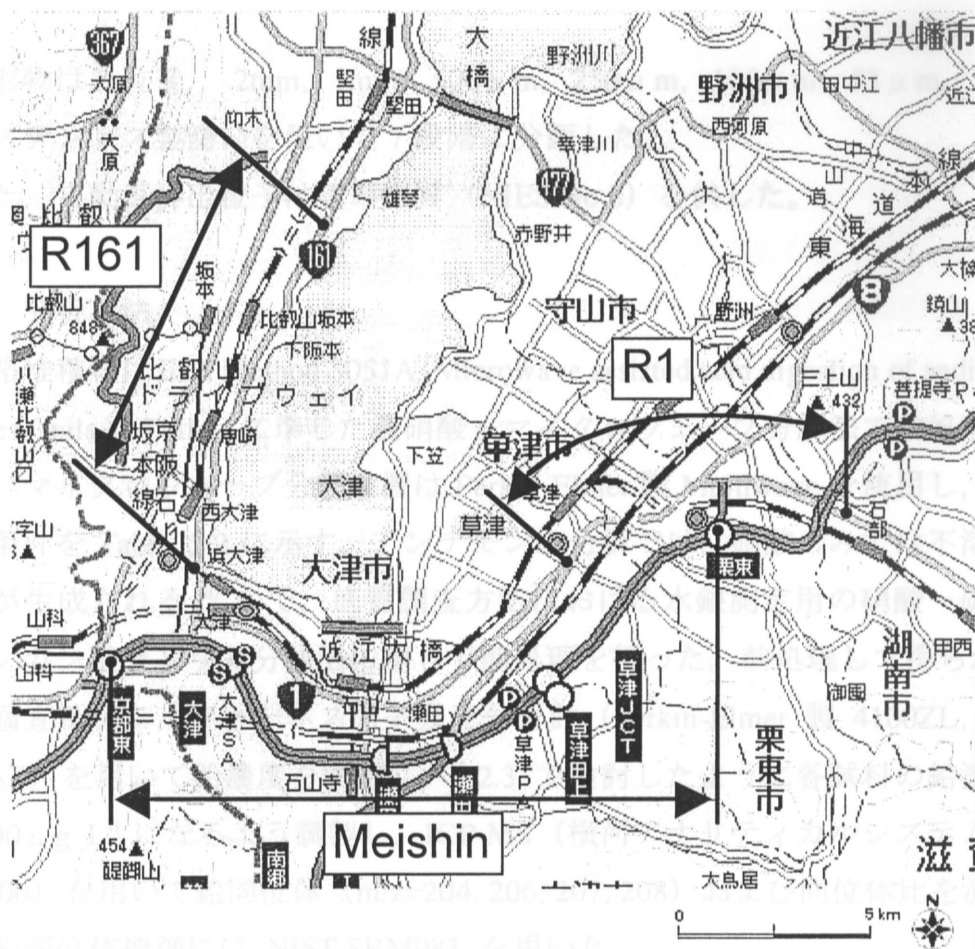


Figure 5-1 Sampling sites of road sediments

Table 5-1 Traffic volume at sampling sites

Route	Research site of traffic volume	Traffic volume in a weekday per 12hrs [unit]					per 24hrs [unit]	Traffic volume in a holiday	
		Passenger car	Freight car	Total	Small-size car	Large-size car		per 12hrs	per 24hrs
R161	Chagasaki	14248	5469	19717	18303	1414	27411	17148	24019
R1	Ogaki	20979	12935	33914	26434	7480	53060	33391	49432
Meishin Expwy	Ritto-Seta E.	22416	26259	48675	29436	19239	78205	41882	75008
	Seta E.-Seta W.	22426	27506	49932	30030	19902	80798	37952	58074
	Seta W.-Otsu	29251	31811	61062	39146	21916	95331	45530	68250
	Otsu-Kyoto E.	28773	32315	61088	38855	22233	96492	47315	71256

固形物は風乾後、 2mm, 1mm, 500 μ m, 250 μ m, 106 μ m, 53 μ m, 20 μ m の各ステンレス製篩いを用いて 7 段階に分画した。

また、自動車排出粒子は標準物質（NIES No.8）を供した。

5.2.2 分析方法

道路堆積物は EPA Method 3051A (Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils) に準じた濃硝酸－マイクロウェーブ分解法で前処理を行った。マイクロウェーブ分解装置は Perkin-Elmer 製 Multiwave を使用し、その運転条件を Table 5-2 に示す。アンチモンの分析では、硝酸のみでは不溶性化合物が生成される⁸⁾ ので、底質調査方法における水銀測定用の硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法に準じて前処理を行った。前処理して得られた試料は適宜希釈し、ファーンズ原子吸光分析計（Perkin-Elmer 製 4100ZL, 以下 GFAAS）を用いて鉛濃度を測定し、4.2.3 で検討したように各試料の鉛濃度が約 100 μ g L⁻¹ になるよう調製し、ICP-MS（横河アナリティカルシステムズ製 HP4500）を用いて鉛同位体（m/z=204, 206, 207, 208）および同位体比を測定した。鉛同位体標準には NIST SRM981 を用いた。

Table 5-2 Condition of microwave decomposition

	Power	Time	Temperature	Pressure
	[W]	[min]	[°C]	[bar]
Step 1	700 to 1000	10	r.t. to 230(max)	75(max)
Step 2	1000	10	230(max)	75(max)
Step 3	0	15	230(max) to r.t.	—

r.t.=room temperature

5.2.3 結果および考察

道路堆積物の粒径画分ごとの鉛濃度を Table 5-3 に示す。どの路線でも粒径が小さくなるにつれて、また交通量が多いほど鉛濃度が高くなっていた。Table 5-3 には自動車排出粒子の鉛含有量も示してあるが、分析結果が保証値とよく一致していたことから、これらの試料における鉛の分析方法には問題がなかったものとする。

道路堆積物における $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の関係を Figure 5-2 に示す。個々の試料に含まれる鉛の起源が異なれば、異なる同位体組成を持つので、異なる位置にプロットされることになる。道路排水の鉛同位体比は、4.3.3 でも示したように図中の楕円で示したごく狭い範囲内で表されたが、道路堆積物の鉛同位体比も概ねこの範囲内にあり、Figure 5-2(b)に示すように、特に粒径が小さい ($<53\mu\text{m}$) ものは同位体比の示す範囲が一致していた。鉛濃度は粒径が小さいほど、また交通量の多い地点ほど高くなっていたことを考慮すると、道路排水中の鉛は道路に堆積していた微粒子に起因し、それが降雨にともない流出しており、3.2 の結論がこれらの結果からも裏付けられた。

Table 5-3 Lead concentration and isotope ratios of road sediments

	Particle size [μm]	Pb concentration [mg kg^{-1}]	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
R161	1000-2000	7.15	0.8516 ± 0.0032	2.098 ± 0.006	18.32 ± 0.13
	500-1000	5.45	0.8535 ± 0.0029	2.099 ± 0.005	18.35 ± 0.16
	250-500	9.22	0.8576 ± 0.0029	2.103 ± 0.005	18.31 ± 0.21
	106-250	14.6	0.8554 ± 0.0027	2.105 ± 0.012	18.33 ± 0.09
	53-106	30.4	0.8595 ± 0.0025	2.101 ± 0.010	18.20 ± 0.23
	20-53	49.1	0.8565 ± 0.0037	2.103 ± 0.008	18.29 ± 0.12
	<20	70.8	0.8590 ± 0.0036	2.110 ± 0.008	18.27 ± 0.13
R1	1000-2000	6.02	0.8536 ± 0.0029	2.101 ± 0.004	18.23 ± 0.14
	500-1000	11.3	0.8553 ± 0.0032	2.100 ± 0.010	18.27 ± 0.12
	250-500	41.0	0.8622 ± 0.0025	2.113 ± 0.009	18.10 ± 0.11
	106-250	59.4	0.8604 ± 0.0051	2.108 ± 0.012	18.15 ± 0.16
	53-106	62.5	0.8587 ± 0.0017	2.108 ± 0.004	18.22 ± 0.15
	20-53	77.8	0.8607 ± 0.0035	2.111 ± 0.008	18.15 ± 0.10
	<20	86.7	0.8620 ± 0.0030	2.109 ± 0.010	18.07 ± 0.10
Meishin	1000-2000	10.5	0.8555 ± 0.0030	2.116 ± 0.007	18.20 ± 0.22
Expwy	500-1000	33.8	0.8577 ± 0.0043	2.107 ± 0.010	18.21 ± 0.15
	250-500	78.9	0.8630 ± 0.0039	2.115 ± 0.008	18.08 ± 0.21
	106-250	62.4	0.8650 ± 0.0024	2.109 ± 0.007	18.04 ± 0.15
	53-106	127	0.8664 ± 0.0047	2.111 ± 0.011	18.10 ± 0.09
	20-53	155	0.8608 ± 0.0051	2.104 ± 0.013	18.15 ± 0.16
	<20	218	0.8632 ± 0.0034	2.111 ± 0.007	18.13 ± 0.19
NIES No.8	(This study)	223	0.8912 ± 0.0040	2.133 ± 0.007	17.54 ± 0.13
	(Certified)	219 \pm 9	0.8897 ⁹⁾	2.146 ⁹⁾	17.4 ⁹⁾

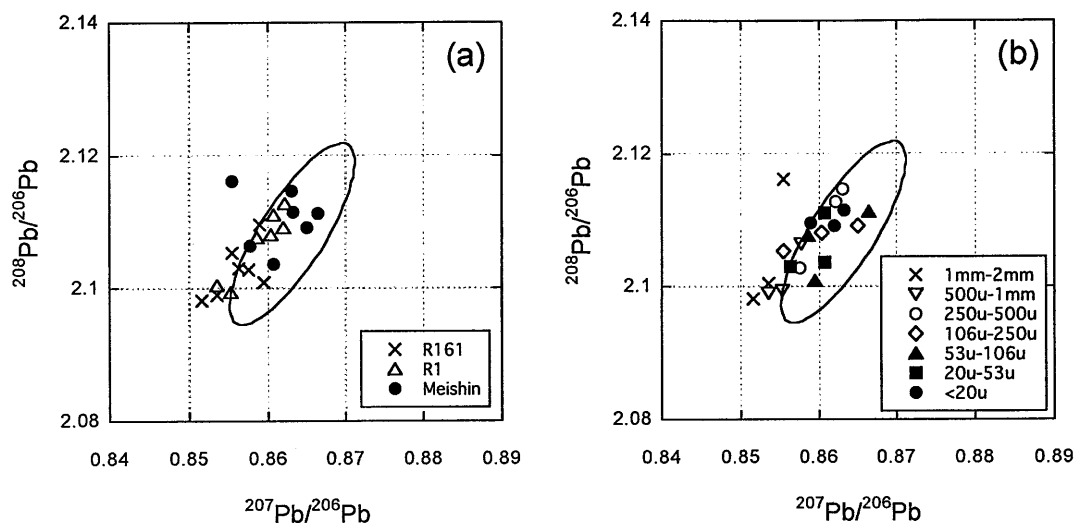


Figure 5-2 Plot of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ against $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for road sediments with (a) every sampling site and (b) every particle size. Inside of the ellipse indicates the isotopic composition of road runoff

5.2.4 まとめ

道路堆積物の鉛濃度と同位体比を測定した結果、特に微細な粒径区分 (<53 μm) の鉛同位体組成は道路排水のそれと一致したことから、道路排水中の鉛は道路に堆積していた微粒子に起因し、それが降雨にともない流出していると考えられた。

5.3 道路構成材の鉛同位体比分析

5.3.1 試料

5.3.1.1 舗装用アスファルト

道路舗装面は、一般に Figure 5-3 のような構造になっている。路盤は路床 (subgrade) 上に築造されるもので、路面の交通荷重を広く分散させて路床にかかる応力を少なくし、かつ安全に伝える役割があり、通常下層と上層に分けられる。基層 (binder course) は路盤と表層の間に設けられるもので、路面にかかる交通荷重を均一に支持分散させる役割があり、通常加熱アスファルト混合物が用いられる。表層 (surface course) は交通荷重を下層に分散させたり、雨水の浸透を防ぐ役割を持っており、加熱アスファルト混合物が用いられる。アスファルト舗装は、原油を分留するときに行けるストレートアスファルトに乳化剤や安定剤を混合したアスファルト乳剤に骨材を混ぜ、散布してローラーで転圧、締固めを行って完了する¹⁰⁾。

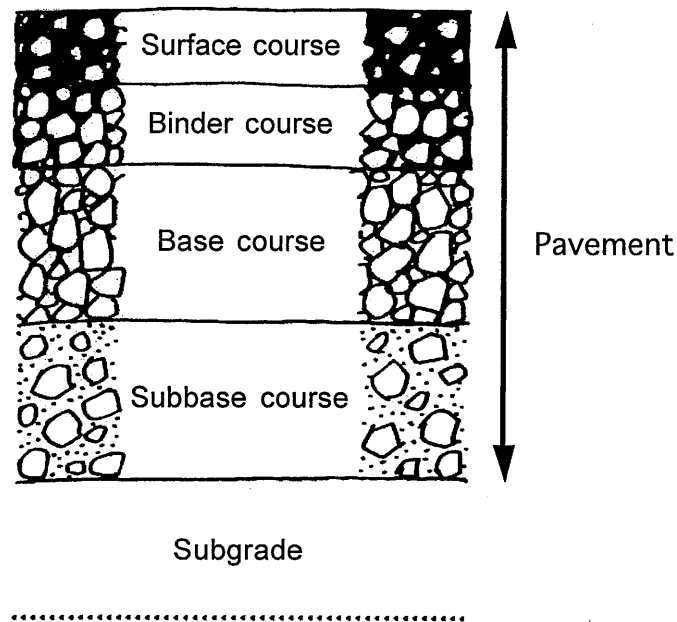


Figure 5-3 Structure of pavement

舗装表層は自動車とタイヤを介して接触、摩耗し、それが環境中に放出されるので、本研究では表層に特に使用されるストレートアスファルト¹¹⁾を入手し、分析に供した。

5.3.1.2 標示用道路塗料

舗装表面には路面標示用塗料がしばしば塗布される。これには粉体を加熱溶解して固着させるものと、アクリル樹脂系で溶剤を蒸発させて固着させる常温型がある。

本研究で用いた標示用道路塗料¹²⁾は、日本ライナー(株)製の加熱溶解型（ニッペエバーライン）と常温型（ニッペロードライン）を使用し、両者とも白色と黄色のものを供した。黄色試料には両者とも PRTR 対象物質であるクロム酸鉛および硫酸鉛が使用されている。

5.3.2 分析方法

アスファルト、標示用道路塗料とも 5.2.2 同様に EPA Method 3051A（Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils）に準じた濃硝酸－マイクロウェーブ分解法で前処理を行った。道路塗料は含有量を把握するために全量を十分に振り混ぜたのち、一定量を秤取した。各試料は適宜希釈し、GFAAS で鉛濃度を測定したのち、鉛濃度を約 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ になるよう調製し、ICP-MS で鉛同位体比を測定した。

5.3.3 結果および考察

アスファルト、道路塗料の鉛含有量を Table 5-4 に示す。舗装用アスファルトには鉛が検出されず、発生源としては全く寄与しないことが分かった。道路塗料には粉体、溶剤溶解型とも、白色ではわずかに、黄色では多量に鉛が含有されていたが、黄色塗料にはクロム酸鉛および硫酸鉛が用いられているためである。三島ら¹²⁾との分析結果が大きく異なった理由は、粉体試料の不均一性や、溶剤の揮散にともなう減量分を考慮せず、全量を試験に供したためである。

アスファルト、道路塗料における鉛同位体組成を Figure 5-4 に示す。粉体白色塗料 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} : 0.8160 \pm 0.0054$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} : 2.178 \pm 0.015$) は道路排水と

Table 5-4 Lead concentration and isotope ratios of asphalt and traffic paints

		Pb conc. [mg kg ⁻¹]	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Asphalt		<0.1	—	—	—
Traffic paint	Thermosetting, white	2.79	0.8160 ± 0.0054	2.178 ± 0.015	19.26 ± 0.26
	Thermosetting, yellow	8280	0.8563 ± 0.0055	2.120 ± 0.011	18.29 ± 0.19
	Dissolved in solvent, white	0.1	0.8546 ± 0.0051	2.123 ± 0.010	18.23 ± 0.16
	Dissolved in solvent, yellow	622	0.8660 ± 0.0040	2.116 ± 0.009	18.00 ± 0.16

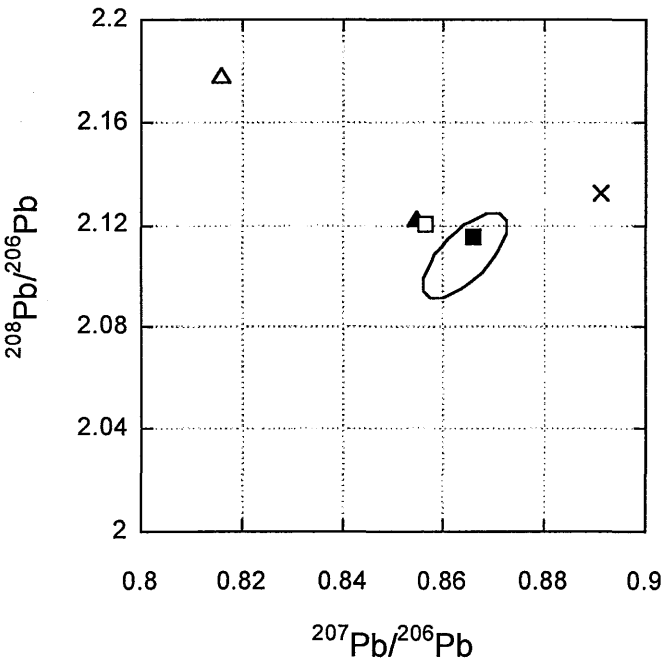


Figure 5-4 Plot of ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb against ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb for traffic paint of dissolved in solvent, white (▲) , thermosetting, white (△) , dissolved in solvent, yellow (■) , thermosetting, yellow (□) and automobile exhaust (×) . The explanation of the ellipse is described in Figure 5-2.

大きく異なったが、溶剤溶解型白色塗料 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:0.8546\pm0.0051$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:2.123\pm0.010$) と粉体黄色塗料 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:0.8563\pm0.0055$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:2.120\pm0.011$) は道路排水に近く、溶剤溶解型黄色塗料 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:0.8660\pm0.0055$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}:2.116\pm0.009$) は一致した。これより黄色塗料は鉛濃度が高いことから、道路排水中の鉛の発生源として十分考えられる。しかし、黄色塗料はどこでも使用されているわけではなく、4.3.3 における滋賀県栗東市の調査地点では全く使用されていなかった。したがって黄色塗料以外に明らかな鉛発生源が存在するはずである。

5.3.4 まとめ

アスファルト、道路塗料（白および黄）の鉛濃度と同位体比を測定した結果、溶剤溶解型の黄色道路塗料の鉛同位体組成のみ道路排水のそれと一致し、鉛発生源としての可能性が考えられたが、黄色塗料が使用されていない地点からも鉛が検出されていることから、これ以外に明らかな鉛発生源が存在すると考えられた。

5.4 自動車構成材（タイヤ周り）の鉛同位体比分析

5.4.1 試料

5.4.1.1 自動車タイヤ

自動車用タイヤは、一般に Figure 5-5 のような構造になっている。ラジアルタイヤは操縦安定性が高く、また転がり抵抗が小さく摩擦係数が高いため燃費改善につながり、乗用車や高速走行を行うトラックやバスに使用されている。また、バイアスタイヤは耐圧性が高いため特に大型車両に使用されている¹³⁾。

タイヤの主要材料は各種ゴム、コード材料としての有機繊維とスチールコード、ビードワイヤ用の鋼線である。タイヤに使用されるのは、天然ゴム (NR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、イソプレンゴム (IR) であり、部位によって種類や配合が異なっている。

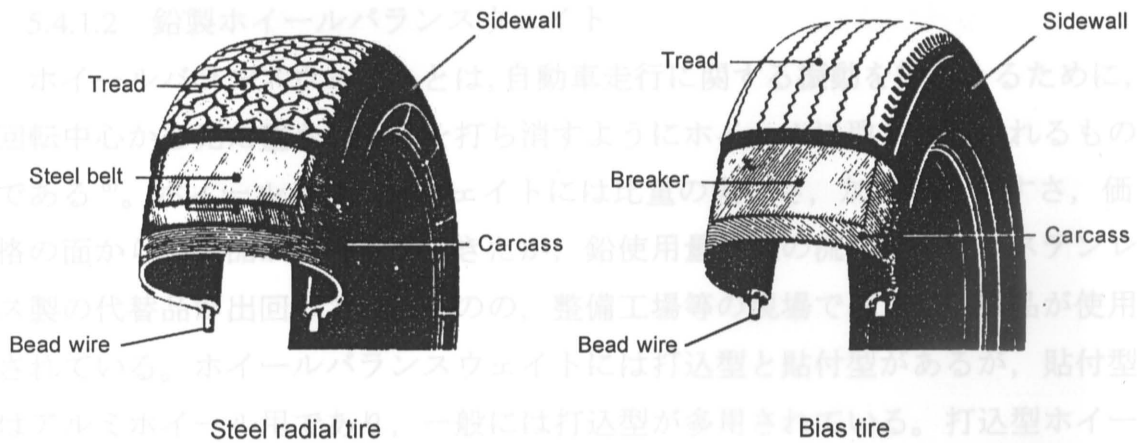


Figure 5-5 Structure of tires

原料ゴムはそれ自体では弾性を示さず、各種薬品を加え、加硫してはじめてゴム製品となる。薬品の種類は、加硫剤、加硫促進剤、補強剤（カーボンブラック）、老化防止剤などである。加硫剤には単体硫黄のほか、Tetramethylthiuram-disulfide (TMTD) のような活性化硫黄も用いられる。加硫促進剤には 2-Mercapto benzothiazole のようなチアゾール系と *N-t*-Butyl-2-benzothiazolyl sulfenamide のようなスルフェンアミド系が多用されている。さらに加硫促進助剤として、亜鉛華（ZnO）やステアリン酸が使用される。これらは加硫時間の短縮やゴムのトルクの向上のために不可欠であり、マグネシア（MgO）やリサージ（PbO）も使用されるが、NR や SBR にはもっぱら亜鉛華が使用されている。これらの薬品の配合比は、原料ゴムを 100 として（配合物全量を 100 とするのではない）、カーボンブラック 35～60、亜鉛華 3～5、ステアリン酸 0.5～5、単体硫黄 1.5～4、加硫促進剤と老化防止剤がそれぞれ約 1 である^{14,15)}。

タイヤは路面と接触するトレッド部において摩耗が激しく、その微細粉末が環境中に放出される。そこで本研究では、Table 5-5 に示すメーカーおよびタイヤ幅の異なる使用済みタイヤ 41 種を入手し、それらのトレッド部表面をカッターナイフで約 3mm 四方の細片にし¹⁶⁾、分析に供した。

ホイールバランスウェイトは直接路面と接触しないが、外部に露出している

5.4.1.2 鉛製ホイールバランスウェイト

ホイールバランスウェイトとは、自動車走行に関する振動を押さえるために、回転中心から見た重さの偏りを打ち消すようにホイールに取り付けられるものである⁹⁾。ホイールバランスウェイトには比重の大きさ、加工のしやすさ、価格の面から鉛製品が使用されてきたが、鉛使用量削減の流れを受けてステンレス製の代替品が出回っているものの、整備工場等の現場ではまだ鉛製品が使用されている。ホイールバランスウェイトには打込型と貼付型があるが、貼付型はアルミホイール用であり、一般には打込型が多用されている。打込型ホイールバランスウェイトの形状および装着状態を Figure 5-6 に示す。

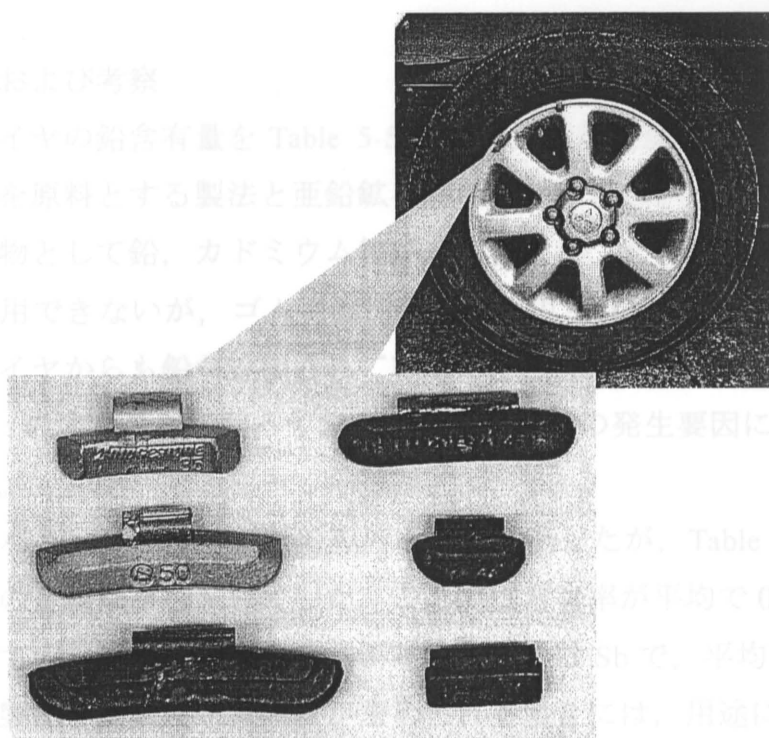


Figure 5-6 Wheel balance weight

ホイールバランスウェイトは直接路面と接触しないが、外部に露出している唯一の鉛製自動車構成材であり、高速回転するホイール用品であるので、何らかの作用を受けて摩耗し環境中に放出される可能性がある。そこで本研究では使用済みの鉛製ホイールバランスウェイトを5件（大阪府3件、滋賀県、石川県各1件）の自動車整備工場から入手し、打込型15～80gのうち、形状やマークの異なるもの28種を選び、それぞれカッターナイフで表面の汚れを削ぎ落とした後、鉛が露出した部分をさらに削り取り分析に供した。

5.4.2 分析方法

自動車タイヤは船坂らの方法¹⁶⁾で前処理を行い、ホイールバランスウェイトは硝酸(1+1)に溶解させた。各試料は適宜希釈し、GFAASで鉛濃度を測定した。ホイールバランスウェイトについては、鉛以外の金属含有量をGFAASおよびICP-MSで調べた。

5.4.3 結果および考察

自動車タイヤの鉛含有量をTable 5-5に示す。加硫促進助剤である亜鉛華には金属亜鉛を原料とする製法と亜鉛鉱石を原料とする製法があり、一般に後者の方が不純物として鉛、カドミウム等が多く含まれ、そのため着色し白色顔料としては使用できないが、ゴム用添加剤には使用されている¹⁷⁾。このような理由からタイヤからも鉛が検出されているが、全てが道路堆積物の微粒子画分($<53\mu\text{m}$)の含有量を下回っており、タイヤが鉛の発生要因になっているとは考え難い。

ホイールバランスウェイトは鉛製のものを試験したが、Table 5-6に示すように鉛以外の金属類が含まれていた。ここでは含有率が平均で0.01%以下のものは省略している。鉛の次に含有率が高かったのはSbで、平均で2.6%含まれていた。鉛製品で高強度・高硬度が求められる場合には、用途に応じてアンチモンが1～12%添加されている(硬鉛)¹⁸⁾。CuとAlがわずかに検出されたが、これらも混合されていたか、不純物と考えられた。

自動車タイヤ、自動車排出粒子における鉛同位体組成をFigure 5-7に示す。タイヤの鉛同位体比は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が $0.8321 \pm 0.0025 \sim 0.8796 \pm 0.0051$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Table 5-5 Lead concentration and isotope ratios of tires

Manufacturer	Tire width [mm]	Pb conc. [mg kg ⁻¹]	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
A, domestic	145	16	0.8641 ± 0.0025	2.104 ± 0.011	18.01 ± 0.12
A, domestic	165	16	0.8400 ± 0.0025	2.311 ± 0.009	18.01 ± 0.07
A, domestic	175	18	0.8576 ± 0.0047	2.097 ± 0.013	18.19 ± 0.09
A, domestic	185	16	0.8336 ± 0.0025	2.051 ± 0.008	18.74 ± 0.10
B, domestic	145	28	0.8367 ± 0.0033	2.066 ± 0.010	18.18 ± 0.19
B, domestic	155	9.3	0.8416 ± 0.0043	2.071 ± 0.010	18.49 ± 0.16
B, domestic	155	31	0.8501 ± 0.0033	2.089 ± 0.008	18.36 ± 0.10
B, domestic	155	28	0.8430 ± 0.0031	2.077 ± 0.008	18.63 ± 0.13
B, domestic	165	16	0.8451 ± 0.0036	2.070 ± 0.009	18.53 ± 0.18
B, domestic	6.50 in	17	0.8321 ± 0.0025	2.061 ± 0.009	18.76 ± 0.14
B, domestic	175	16	0.8531 ± 0.0034	2.087 ± 0.011	18.32 ± 0.12
B, domestic	185	36	0.8552 ± 0.0046	2.099 ± 0.008	18.05 ± 0.11
B, domestic	195	10	0.8375 ± 0.0040	2.075 ± 0.010	18.57 ± 0.13
B, domestic	215	18	0.8583 ± 0.0026	2.092 ± 0.007	18.16 ± 0.11
B, domestic	225	33	0.8360 ± 0.0024	2.070 ± 0.005	18.72 ± 0.12
B, domestic	235	7.5	0.8585 ± 0.0025	2.092 ± 0.007	18.18 ± 0.11
B, domestic	245	30	0.8357 ± 0.0022	2.069 ± 0.005	18.73 ± 0.13
B, domestic	11.00 in	31	0.8622 ± 0.0034	2.104 ± 0.007	18.07 ± 0.14
C, domestic	145	27	0.8333 ± 0.0036	2.058 ± 0.008	18.69 ± 0.06
C, domestic	165	18	0.8562 ± 0.0039	2.085 ± 0.010	18.20 ± 0.08
C, domestic	6.50 in	20	0.8523 ± 0.0038	2.091 ± 0.009	18.26 ± 0.18
C, domestic	175	18	0.8584 ± 0.0035	2.091 ± 0.009	18.24 ± 0.14
C, domestic	175	10	0.8375 ± 0.0039	2.071 ± 0.010	18.63 ± 0.10
C, domestic	175	8.4	0.8322 ± 0.0030	2.058 ± 0.008	18.84 ± 0.12
C, domestic	185	43	0.8393 ± 0.0033	2.077 ± 0.009	18.55 ± 0.16
C, domestic	195	10	0.8500 ± 0.0044	2.088 ± 0.012	18.31 ± 0.12
C, domestic	215	37	0.8357 ± 0.0030	2.066 ± 0.009	18.63 ± 0.16
C, domestic	10.00 in	30	0.8495 ± 0.0033	2.089 ± 0.008	18.31 ± 0.14
D, domestic	7.00 in	17	0.8531 ± 0.0034	2.087 ± 0.008	18.34 ± 0.11
E, foreign	145	11	0.8347 ± 0.0034	2.062 ± 0.012	18.73 ± 0.16
E, foreign	155	12	0.8491 ± 0.0034	2.084 ± 0.010	18.43 ± 0.09
E, foreign	165	18	0.8405 ± 0.0021	2.068 ± 0.008	18.45 ± 0.10
E, foreign	165	6.8	0.8503 ± 0.0023	2.072 ± 0.007	18.31 ± 0.11
E, foreign	8.25 in (5t)	35	0.8565 ± 0.0038	2.100 ± 0.010	18.16 ± 0.18
E, foreign	8.25 in (2-4t)	14	0.8542 ± 0.0039	2.081 ± 0.007	18.24 ± 0.11
E, foreign	10.00 in	27	0.8489 ± 0.0018	2.075 ± 0.007	18.45 ± 0.11
E, foreign	275	30	0.8487 ± 0.0032	2.084 ± 0.005	18.26 ± 0.08
F, foreign	145	19	0.8399 ± 0.0033	2.068 ± 0.007	18.50 ± 0.10
G, foreign	145	11	0.8796 ± 0.0051	2.121 ± 0.012	17.65 ± 0.10
H, foreign	205	14	0.8322 ± 0.0049	2.059 ± 0.011	18.73 ± 0.14
I, foreign	205	24	0.8388 ± 0.0038	2.070 ± 0.011	18.59 ± 0.12

Table 5-6 Metal component in wheel balance weight

[%]	Pb	Sb	Cu	Al
Mean	97.4	2.57	0.03	0.01
Max.	99.8	4.36	0.06	0.03
Min.	95.6	0.17	<0.01	<0.01

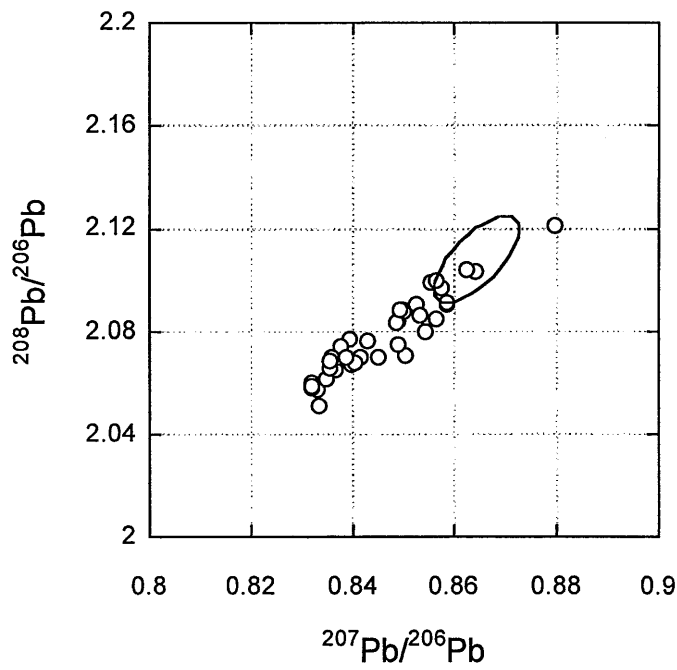


Figure 5-7 Plot of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ against $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for tires. The explanation of the ellipse is described in Figure 5-2.

が $2.051 \pm 0.008 \sim 2.311 \pm 0.012$ と広い範囲をとり、かつ大半は道路排水が示した範囲外に同位体比をとったため、タイヤと道路排水の鉛は起源が異なる、つまりタイヤは道路排水中の鉛の発生源とは考えられない。

ホイールバランスウェイトの鉛同位体組成を Figure 5-8 に示す。28 種のうち 1 種だけは大きく外れたが、それを除くと $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が $0.8600 \pm 0.0082 \sim 0.8774 \pm 0.0075$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が $2.092 \pm 0.007 \sim 2.133 \pm 0.030$ と道路排水の鉛同位体組成に概ね一致した。しかし、異なる同位体組成をもつ試料が混合されると鉛同位体比はそれらの中間の値をとるので、ホイールバランスウェイトのみが主因であるとは即座に判断できない。そこで、鉛の次に多く含有するアンチモンとの元素比を調べることにより、ホイールバランスウェイトの寄与を検討した。

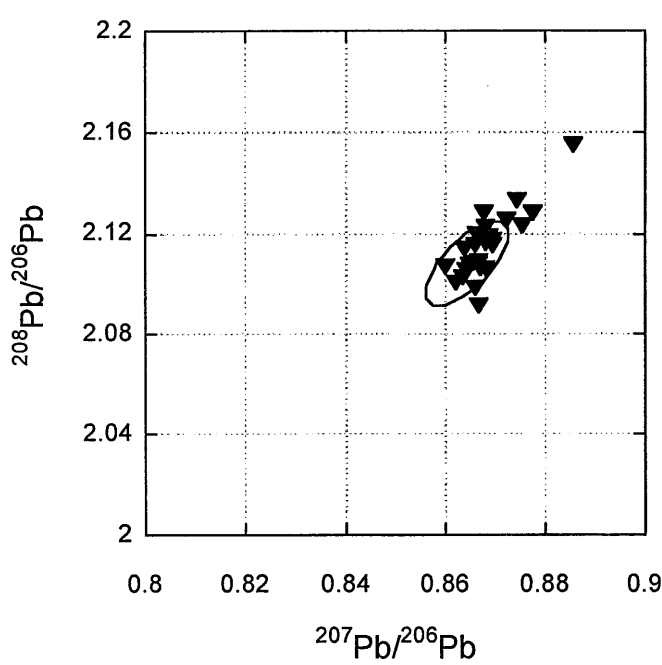


Figure 5-8 Plot of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ against $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for wheel balance weights. The explanation of the ellipse is described in Figure 5-2.

Table 5-7 に道路堆積物およびホイールバランスウェイトの Pb, Sb 濃度の文献値を示す。これらの元素について、浅見ら¹⁹⁾ はわが国の非汚染土壤中の、Bowen²⁰⁾ は地殻中濃度を求めており、これらが自然中のバックグラウンドと考えられる。道路堆積物の Pb, Sb 濃度は実測値、文献値ともバックグラウンドより高く、人為的汚染が認められる。ホイールバランスウェイトの Pb/Sb 比は 19~37.8 であるが、本研究で行った微細粒子 (<53 μ m) の道路堆積物分析結果はほぼこの範囲内にあり、道路堆積物へのホイールバランスウェイトの

Table 5-7 Comparison of lead and antimony concentrations between this study and the other studies

Authors	Samples	Pb conc. [mg kg ⁻¹]	Sb conc. [mg kg ⁻¹]	Pb/Sb
Asami <i>et al.</i> ²³⁾	Roadside dust (Osaka)	465	5.09	91.4
	Roadside dust (Kyoto)	171	3.33	51.4
Asami <i>et al.</i> ¹⁹⁾	Unpolluted soil	17.2	0.37	46.5
Bowen ²⁰⁾	Earth crust	14	0.2	70.0
Ozaki <i>et al.</i> ²¹⁾	Roadside soil and dust (Kamikochi)	17.6	0.645	27.3
	Roadside soil and dust (R158, Matsumoto)	53.8	7.27	7.4
	Roadside soil and dust (R20, Tokyo)	131.9	6.74	19.6
Root ²⁴⁾	Wheel balance weight	95*	5*	19.0
This study	Road sediment (R161,<53 μ m)	59.9	2.56	23.4
	Road sediment (R1,<53 μ m)	82.3	4.47	18.4
	Road sediment (Meishin Expy,<53 μ m)	187	5.54	33.7
	Wheel balance weight	97.4*	2.57*	37.8

* described as percent

寄与が認められた。Ozaki らの調査²¹⁾では松本市を除いて同様の結果であり、松本市の調査地点で Sb の負荷が特異的に高かったのは、Cu との濃度比より主にブレーキライニングと大気降下物の影響と報告されている。ブレーキライニングにも Pb は含まれ²²⁾、含有量はホイールバランスウェイトの比ではないが、今後発生源の寄与を検討する必要はある。浅見²³⁾は国内 13 都市における道路脇粉じんの重金属含有量を比較し、鉛含有量は大阪市が最も高かったと報告している。Pb/Sb 比が他の調査結果より高かったのは、工業地帯を含む市内ほぼ全域で調査を行っており、鉛を非常に多く含む試料も合わせて算術平均を行っていたためである。

以上より、道路排水の鉛同位体組成が特定の範囲を示していたのは、自動車走行に伴いホイールバランスウェイトのような鉛製品の摩耗により生ずる微粒子が主要因であると考えられた。また、元素比だけでは他の要因が加わると値が大きく変動するが、同位体比分析と元素分析を併用することで、より精確な鉛発生源の同定が可能となった。

5.4.4 ホイールバランスウェイトによる鉛負荷の試算

3.2.4 では都市高速道路における鉛の汚濁負荷原単位を $0.245\text{kg ha}^{-1}\text{ year}^{-1}$ と報告した²⁾が、当該高速道路では、負荷量算出当時の交通量が $62,000\text{台 day}^{-1}$ であったので、上下4車線、1車線幅 3.75m（道路構造令による）とすれば、通行車両 1 台 1 万 km 走行当たり 162mg の鉛が放出されていたことになる。

鉛製ホイールバランスウェイトは直接路面と接触しないが、1車両につき数十～数百 g 使用されているので、この程度の量であれば、何らかの作用で摩耗し放出される量としては妥当と考えられる。Root²⁴⁾は、ホイールから外れて路上に落ちたウェイトの上を次々と自動車を通ることによって、鉛が削られて流出していると指摘しているが、ホイールバランスウェイトに使用されている鉛合金は柔らかいので、飛び石等の接触でも十分摩耗されることが考えられる。以上より、自動車 1 台から放出される鉛負荷はきわめて小さいが、通行台数と走行距離に応じて相当量の負荷が発生していると考えられた。

（財）自動車検査登録協力会によれば、2004 年度末のわが国の自動車保有台

数は 7,827 万台（二輪，軽自動車を含む乗用車 5,954 万台，それ以外 1,873 万台）であり²⁵⁾，現在のホイールバランスウェイトの装着量（鉛使用量）を，自動車工業会の目標値²⁶⁾通りに乗用車で 1996 年の 10 分の 1 (24g 台^{-1})，それ以外で 4 分の 1 (60g 台^{-1}) になっていると仮定すれば，2,553t にのぼり，2004 年の鉛消費量 $215,672\text{t}$ ²⁷⁾ の約 1.2% に相当する。ホイールバランスウェイトは毎年更新されるわけではなく，リサイクルもされているので，鉛消費量に占める実際の割合はこれよりかなり小さいと考えられるが，これだけの量の鉛製品が装着されていることは，自動車交通に起因する鉛負荷を考える上で重視されるべきであると考ええる。

5.4.5 まとめ

自動車タイヤの鉛濃度と同位体比を測定した結果，鉛濃度が低く，また鉛同位体比も道路排水が示した範囲外に広く分布していたため，タイヤは道路排水中の鉛の発生源とは考えられなかった。鉛製ホイールバランスウェイトの鉛同位体比と重金属組成を分析した結果，鉛同位体組成が道路排水の示した範囲と概ね一致し，かつ Pb/Sb 比が道路堆積物の微細粒径区分 ($<53\mu\text{m}$) のものとほぼ一致していたため，道路排水中の鉛の発生源は，自動車走行に伴いホイールバランスウェイトのような鉛製品の摩耗により生ずる微粒子に起因することが認められた。

また，3.2.4 で算出された鉛負荷原単位を用いると，自動車 1 台 1 万 km 走行当たり 162mg であると試算され，ホイールバランスウェイトの寄与が相当あると考えられた。

5.5 まとめ

本章では，鉛同位体比分析により道路堆積物と道路排水の関係を調べ，また自動車交通に起因するその場での鉛発生源として，種々の路面構成物や自動車材料の鉛濃度と同位体比を測定し，鉛発生源の同定を試みた。以下に得られた結論を示す。

1) 道路堆積物の微細な粒径区分 ($<53\mu\text{m}$) の鉛同位体比の示す範囲は道路排水のそれと一致したことから、道路排水中の鉛は道路に堆積していた微粒子に起因し、それが降雨にともない流出していることが明らかとなった。

2) 舗装用アスファルト、標示用道路塗料（白色および黄色）、自動車タイヤ、自動車排出粒子および鉛製ホイールバランスウェイトの示した鉛濃度と同位体比、および Pb/Sb 比より、道路排水においては自動車走行に伴いホイールバランスウェイトのような鉛製品の摩耗により生ずる微粒子が主要な鉛発生源であり、副次的に黄色道路塗料なども寄与していると考えられた。

3) 鉛負荷原単位より自動車1台1万 km 走行当たり 162mg の鉛が放出されていると見積もられ、ホイールバランスウェイトの相当の寄与が考えられた。

現在、ホイールバランスウェイトもステンレス製など代替品の普及が進んでいるが、整備工場等では既に出回っている鉛製品がまだ使用されている。わが国で保有登録されている自動車に装着されていると見積もられる鉛製ホイールバランスウェイトの総量を考えると、鉛負荷対策としては、速やかに代替品の普及を図るべきである。

第5章参考文献

- 1) Shinya, M., Tsuchinaga, T., Kitano, M., Yamada, Y. and Ishikawa, M. (2000). Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 42(7-8), 201-208.
- 2) 新矢将尚, 小西孝明, 宮西弘樹, 石川宗孝 (2002) 高速道路排水における汚濁負荷の流出特性. 用水と廃水, 44, 207-213.
- 3) Shinya, M., Tsuruho, K., Konishi, T. and Ishikawa, M. (2003). Evaluation of factors influencing diffusion of pollutant load in urban highway runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 47(7-8), 227-232.
- 4) Shinya, M., Funasaka, K., Katahira, K., Ishikawa, M. and Matsui, S. (2006). Lead isotope Ratios in Urban Road Runoff. *Wat. Sci. Technol.*, 53(2), 185-191.
- 5) (社)日本自動車工業会 (2002) 環境負荷物質削減 ―自工会の自主取り組み, JAMA report, No.93.
- 6) 田村雅幸 (2001) ホイールバランスを検証する. 自動車工学, 2001(1), 68-77.
- 7) 滋賀県土木部道路課 (2001) 平成 11 年度交通情勢調査表 (道路交通センサス).
- 8) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 西川雅高, 渡辺靖二, 四ノ宮美保 (2001) 新明解環境分析技術手法 (改訂版), pp80, しらかば出版, 埼玉.
- 9) 向井人史, 安部喜也 (1990) 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた大気粉じん中の鉛の安定同位体比の測定. 分析化学, 39, 177-182.
- 10) 小谷昇, 井田敏行, 森田幸義 (1994) アスファルト混合物の知識 (改訂 3 版), 技報堂出版.
- 11) 船坂邦弘, 加田平賢史, 新矢将尚, 宮崎竹二, 神浦俊一, 鶴保謙四郎 (2005) 路面アスファルト剥離片に含まれる金属成分の分析. 大阪市立環境科学研究所調査・研究年報, 67, 47-51.
- 12) 三島聡子, 大塚知泰, 庄司成敬, 坂本広美, 安部明美 (2005) 高速道路から水域への重金属の流出と由来. 環境化学, 15, 335-343.

- 13) 渡邊徹郎 (2002) タイヤのおはなし改訂版, 日本規格協会.
- 14) 渡邊隆, 平田靖 (2000) ゴム用添加剤活用技術, 工業調査会.
- 15) 秋葉光雄 (2005) ゴム・エラストマーの架橋と脱硫, ポリマーダイジェスト.
- 16) 船坂邦弘, 宮崎竹二, 神浦俊一, 新矢将尚, 福山丈二, 藤田忠雄 (2004) 廃タイヤ表面に含まれる金属成分の分析. 大阪市立環境科学研究所調査・研究年報, 66, 33-38.
- 17) 日本鉛亜鉛需要研究会, 亜鉛ハンドブック編集委員会編 (1993) 亜鉛ハンドブック (改訂版), pp442-445, 日本鉛亜鉛需要研究会.
- 18) 日本鉛亜鉛需要研究会 (2005) 鉛ハンドブック (改訂第四版), pp51, 日本鉱業協会 鉛亜鉛需要開発センター.
- 19) 浅見輝男, 久保田正亜, 南沢究 (1988) 土壌中のカドミウム, アンチモン, ビスマスなど重金属元素の自然界値. 日本土壌肥料学雑誌, 59, 197-199.
- 20) Bowen, H. J. M. (1979) *Environmental chemistry of the Elements*, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.
- 21) Ozaki, H., Watanabe, I. and Kuno, K. (2004) Investigation of the heavy metal sources in relation to automobiles, *Wat. Air Soil Pollut.*, 157, 209-223.
- 22) The Stockholm environment and health protection administration (2001). Metal emissions from Stockholm traffic — wear of break lining, Reports from SLB analys, No.3.
- 23) 浅見輝男 (2001) データで示す—日本土壌の有害金属汚染, pp329-366, アグネ技術センター, 東京.
- 24) Root, R. A. (2000) Lead loading of urban streets by motor vehicle wheel weights. *Environ. Hlth Perspect.*, 108, 937-940.
- 25) (財)自動車検査登録協力会資料, http://www.aira.or.jp/number/pdf/03_1.pdf
- 26) 自動車環境情報, (社)日本自動車工業会ホームページ, http://www.jama.or.jp/eco/eco_car/info/info_1.html
- 27) 日本鉱業協会鉛亜鉛需要開発センター資料, http://www.jlzda.gr.jp/namari/co/na_co01.htm

第6章 結論

本研究の意義は、道路環境における鉛の流出挙動および発生起源を明らかにしたことにある。以下に各章で得られた知見を要約するとともに本研究を総括し、今後の展望について述べる。

第2章では、都市道路における雨天時流出水に含有する有害物質の量と流出挙動を把握することを目的として実態調査を行った。特に重金属と多環芳香族炭化水素類に着目し、Ames試験による変異原性の同定も試みた。

全ての汚濁物質は、降雨状況に関係なく流出開始直後の濃度が最大であり、重金属ではNiを除いてSSと相関が高く、懸濁態で流出していた。また、金属の主要成分はFeおよびAlであり、それらの負荷割合はそれぞれ55.1, 32.7%であった。有害重金属ではPbの占める負荷割合が最も高く、金属全体の0.5%であった。PAHsもSSと強い相関がみられ、主要成分はPhenanthrene, FluorantheneおよびPyreneであり、これら3種でT-PAHsの負荷量の約半分を占めていた。

汚濁負荷の流出を食い止めるためには何らかの処理を行うことが必要である。流出初期に強い降雨がある場合は5~40分であらゆる汚濁負荷の半分以上が流出していたため、初期流出水の処理が有効であることが示唆されたが、後に起こるピークフラッシュ時の負荷量も大きく、その削減のためには降雨流出の状況を考慮して適切な処理を行う必要があると考えられた。

PAHsに起因して道路排水の変異原性は陽性を示したが、変異原活性の寄与が大きいと考えられたニトロ化PAHsおよび未知の溶存態PAHsの同定が、道路排水の環境影響を考える上で今後必要であると考えられた。

第3章では、有害物質と強い相関を示した懸濁物質に注目し、粒径ごとに重金属等の詳細な流出挙動を把握するとともに、汚濁負荷原単位を算出した。さらに、汚濁負荷の流出に及ぼす影響因子の寄与について検討した。

TOC及びT-Nは負荷量の大半が、T-Pは負荷量の約半分が溶存態として流出しており、金属については、Fe, Al, Pb, Crは負荷量の90%以上が懸濁態と

して流出していたが、Zn, Mn, Cu, Ni は逆に溶存態の割合が高かった。SS および懸濁態の割合の高かった金属 (Fe, Al, Pb, Cr) 及び PAHs は、粒径区分別では微粒子 ($0.5\sim 75\ \mu\text{m}$) の割合が最も高かった。

また、粗粒子 ($425\ \mu\text{m}\sim 2\text{mm}$) の流出には $1.4\ \text{mm hour}^{-1}$ 以上の流出強度が必要であり、流出開始後はその負荷量の大半は速やかに流出していた。初期流出水をろ過処理する場合、懸濁態には有効と考えられるが、ピークフラッシュの後は負荷量の多くが溶存態で流出しているため、負荷量削減のためには流出期間を通して適切な処理を行う必要があると考えられた。

汚濁負荷原単位を算出した結果、都市高速道路から発生する排水では TOC, T-N, Zn の負荷は、都市域の他の汚濁源よりも高かった。

道路排水の累積汚濁負荷量と、累加流出高、平均流出強度、先行晴天日数、晴天時自動車通過台数との相関関係を検討した結果、懸濁態の汚濁負荷は累加流出高及び平均流出強度との相関は認められたが、先行晴天日数及び自動車通過台数との相関は認められなかった。後者の因子は T-N とのみ相関関係が認められ、窒素負荷は自動車からの排出に起因していたことが示唆された。

第4章では、有害重金属の中で最も負荷が大きかった Pb に着目し、その発生源追跡を目的として、道路排水に対し鉛同位体比分析を適用すべく、測定条件の詳細な検討を行い、道路排水および大気浮遊粉じん試料へ適用して、同位体比からみた道路排水中の鉛の挙動解析を行った。

汎用の四重極型 ICP-MS を用いて道路排水に対し鉛同位体比分析を適用するにあたって、測定条件の詳細な検討を行った結果、得られた最適条件は、プラズマ出力 $1.35\ \text{kW}$ 、滞留時間 $0.5\ \text{sec}$ 、繰り返し測定回数 10 回、試料中鉛濃度 $100\ \mu\text{g L}^{-1}$ であり、道路排水におけるマトリックス (Na, Ca, K, Mg, Al, Fe) 濃度では、鉛同位体比分析に及ぼす影響は小さく、問題なく測定できるものと考えられた。

これらの条件により、都市域 (大阪市) および郊外域 (栗東市) において異なる降雨における道路排水の鉛同位体組成を調べた。その結果、道路排水の鉛同位体比は降雨の時期や流出時間、含有する粒径区分、地点間 (大阪と栗東) によらず一定の範囲内にあり、道路排水中の鉛は自動車交通に起因した特定の

発生源から供給されていることが示唆された。

さらに、大阪市において大気浮遊粉じんの鉛同位体比分析を行い、大気浮遊粉じんに含まれる鉛の道路排水への寄与を調べた。その結果、大気浮遊粉じんの鉛同位体比は道路排水のそれより広い範囲を示し、自動車排ガス測定局と一般測定局との間に差異は認められなかったことから、自動車の寄与は鉛同位体組成には現れなかった。また、黄砂の影響も同位体組成には現れず、大気粉じんが道路面に沈積しそれが流出するといった、道路排水への大気粉じんの寄与は小さいと考えられた。

以上の結果より、道路排水中の鉛は自動車走行にともないその場で放出されており、タイヤ等の自動車材料あるいはアスファルト等の道路構成材に起因すると考えられた。

第5章では、第4章の結果を受け、鉛同位体比分析および Pb/Sb 比を調べることにより道路堆積物と道路排水の関係を明らかにし、また自動車交通に起因するその場での鉛発生源として、種々の路面構成物や自動車材料の鉛濃度と同位体比を測定し、鉛発生源の同定を試みた。

道路堆積物の微細な粒径区分 ($<53\mu\text{m}$) の鉛同位体比の示す範囲は道路排水のそれと一致したことから、道路排水中の鉛は道路に堆積していた微粒子に起因し、それが降雨にともない流出していることが明らかとなった。

舗装用アスファルト、標示用道路塗料（白色および黄色）、自動車タイヤ、自動車排出粒子および鉛製ホイールバランスウェイトの示した鉛濃度と同位体比、および Pb/Sb 比より、道路排水においては自動車走行に伴いホイールバランスウェイトのような鉛製品の摩耗により生ずる微粒子が主要な鉛発生源であり、副次的に黄色道路塗料なども寄与していると考えられた。

さらに、ホイールバランスウェイトを主因とする鉛負荷を試算すると、自動車1台1万 km 走行当たり 162mg の鉛が放出されているという結果が得られた。

以上の本研究で得られた成果は、次のように総括される。

(1) 道路堆積物の微粒子区分 ($<53\mu\text{m}$) の鉛同位体比が示す範囲は、道路

排水のそれと一致し、採水時期や地点によらず $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 0.8621~0.8708, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 2.105~2.118 とごく狭い範囲を示したので、特定の鉛発生源の存在が示唆された。そこで種々の路面構成物や自動車材料の鉛同位体組成を比較した結果、都市道路堆積物中の鉛の主要な発生源は、ホイールバランスウェイトのような鉛製自動車部品であることを明らかにした。

(2) 自動車排出粒子の鉛同位体組成の差異により、種々の路面構成物や自動車材料のうち、舗装用アスファルト、自動車タイヤ、白色道路塗料、および大気粉じん降下物は、道路堆積物中の鉛負荷へは寄与が小さいことを明らかにした。

(3) 鉛同位体比分析では異なる同位体組成をもつ試料が混合されると同位体比は中間の値をとるという欠点があるが、これを補完するために、鉛同位体比分析に元素比分析（上記の場合は Pb/Sb）を組み合わせることで、より精確な鉛発生源の同定を可能にした。

(4) 都市道路排水中の鉛の 93.6%は懸濁態であり、そのうちの 50.1%は粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の微粒子として流出し、また鉛負荷の流出は降雨の量と強度に依存するなど、道路排水における鉛の流出挙動を明らかにした。さらに、道路排水による鉛負荷流出削減対策のために、適切な処理を行う必要性を提起した。

(5) 都市道路排水における鉛負荷原単位を $0.245\text{kg ha}^{-1}\text{ year}^{-1}$ と算出し、これより自動車 1 台 1 万 km 走行当たり 162mg の鉛が放出されていると試算した。

今後はヨーロッパを中心とした鉛フリー化の流れを受け、ホイールバランスウェイト等の自動車部品もステンレス製など代替品の普及が進むことが見込まれるので、道路環境において鉛負荷は削減されていくことが予想される。しかし、鉛製品は安価で加工しやすいため、整備工場等では今なお使用されている。1 台あたりの装着量も発生負荷量もごくわずかではあるが、わが国で保有登録されている自動車に対して見積もられる総量を考えると、鉛負荷対策としては、より速やかに代替品の普及を図るべきであると考ええる。

また、鉛のみならず、同時に放出されるアンチモンや、タイヤの摩耗とともに放出される亜鉛など他の有害金属についても、より詳細な流出挙動を解明し、負荷削減の対策を講じることが、水環境への影響を考慮する上で今後の重要な

第6章

課題と考える。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，終始一貫して御指導と御鞭撻を賜りました京都大学大学院地球環境学堂教授 松井三郎博士に深く感謝申し上げます。また，本論文を作成するにあたり，御教示賜りました京都大学大学院工学研究科教授 藤井滋穂博士，ならびに同助教授 清水芳久博士に厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院工学研究科教授 田中宏明博士，ならびに京都大学環境保全センター教授 酒井伸一博士には，本論文の関連分野について試問下さり，今後留意すべき事象について御教示いただきました。ここに深謝申し上げます。

大阪工業大学工学部教授 石川宗孝博士，ならびに株式会社タツタ環境分析センターの土永恒彌氏には，本研究を始めるきっかけを与えて下さり，また終始一貫して御支援と御助言をいただきました。特に土永恒彌氏には大阪市立環境科学研究所在職中より，公私を問わず御鞭撻いただきました。ここに記して心より感謝申し上げます。

また，本研究の遂行と本論文の作成にあたりまして，現所属の大阪市立環境科学研究所における歴代の水環境課長である鶴保謙四郎博士，森義明博士，福山丈二博士，および水環境課の各位に御高配と御指導を賜りました。特に水環境課研究副主幹 北野雅昭氏には変異原性試験にかかる御指導のみならず種々の御便宜をいただき，同研究員 大島詔氏には研究を展開する上で貴重な御助言をいただきました。また，大気環境課研究主任 船坂邦弘博士には大気浮遊粉じんの分析および解析について，環境資源課研究員 加田平賢史氏には鉛同位体比分析について，御尽力と御助言をいただきました。謹んで御礼申し上げます。

さらに，道路排水試料の採取やその分析，および種々の実験に関しまして，大阪工業大学工学部助教授 笠原伸介博士を筆頭に，山田義行氏（現 日本上下水道設計），小西孝明氏（現 松下環境空調エンジニアリング），宮西弘樹氏（現 コーンズ・アンド・カンパニー・リミテッド／コーンズ・エコロジー）ほか，石川研究室の皆様にも多大なる御尽力をいただきました。また，道路堆積物に関する資料のご提供および篩い分けには，李炳澈博士（現 韓国国立建設技術研究所）ならびに木村定勝氏（現 福井県）に御尽力いただきました。ここに記して深く感謝いたします。

最後に，本論文の作成にあたって終始支援，激励してくれた妻 靖子ならびに両親に感謝いたします。

審査付き論文リスト

第2章

- Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Water Science and Technology*, Vol.42, No.7-8, pp.201-208 (2000)

第3章

- 高速道路排水における汚濁負荷の流出特性. 用水と廃水, Vol.44, No.3, pp.207-213 (2002)
- Evaluation of factors influencing diffusion of pollutant loads in urban highway runoff. *Water Science and Technology*, Vol.47, No.7-8, pp.227-232 (2003)

第4章

- Lead isotope ratio in urban road runoff. *Water Science and Technology*, Vol.53, No.2, pp.185-191 (2006)

第5章

- 自動車交通に起因して流出する鉛の発生源の同定. 水環境学会誌, Vol.29, No.11, pp.693-698 (2006)